

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 11 OCT 2004
WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 57 360.7
Anmeldetag: 09. Dezember 2003
Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH,
64293 Darmstadt/DE
Bezeichnung: FAP-Farbstoffe
IPC: C 09 B 69/06

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Reinus

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 Darmstadt**

FAP-Farbstoffe

FAP-Farbstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft kationische Farbstoffe mit neuen Anionen, die zum Färben von Kunststoffen und Kunststofffasern, zur Herstellung von

5 Flexodruckfarben, Kugelschreiberpasten, Stempelfarben und zum Färben von Leder und Papier verwendet werden.

Eine Vielzahl von Farbstoffen sind heute bekannt. Man unterscheidet nach der Herkunft zwischen natürlichen und synthetischen Farbstoffen. Bekannte synthetische Farbstoffe sind z.B. Anilinblau, Fuchsin oder Methylorange. Die

10 Bezeichnung der Farbstoffe erfolgt (a) durch den wissenschaftlichen Namen nach rein chemischen Gesichtspunkten aufgrund der Chromophoren-Konfiguration (z.B.: Azo-, Azin-, Anthrachinon-, Acridin-, Cyanin-, Oxazin-, Polymethin-, Thiazin-, Triarylmethan-Farbstoffe); (b) nach dem Verhalten zur Faser und der anzuwendenden Färbetechnik; basische oder kationische

15 Farbstoffe, Beizen-, Direkt-, Dispersions-, Entwicklungs-, Küpen-, Metallkomplex-, Reaktiv-, Säure- oder Schwefel-Farbstoffe; (c) nach dem Colour Index mit seinem Ziffernsystem (C. I...) oder dem Wort/Ziffernsystem (Acid Red..); (d) durch im allgemeinen als Warenzeichen geschützte Namen (Handels-Farbstoff-Bezeichnung); z.B.: Sirius-, Anthrasol-, Erio-, Indanthren-,

20 Remazol-, Basilen-, Levafix-, Cibacron-, Drimaren- oder Procion-Farbstoffe. Die meisten synthetischen Farbstoffe sind aromatische bzw. heterocyclische und entweder ionische (z.B. alle wasserlöslichen Farbstoffe) oder nichtionische Verbindungen (z.B. Dispersions-Farbstoffe). Bei ionischen Farbstoffen unterscheidet man zwischen anionischen und kationischen

25 Farbstoffen.

Kationische Farbstoffe bestehen aus organischen Kationen mit positiven Ladungen die über konjugierte Bindungen delokalisiert sind und einem meist anorganischen Anion. Es sind zumeist Farbstoffe, deren Aminogruppen, die auch substituiert sein können, mit in die Resonanz einbezogen sind.

30 Bekannte kationische Farbstoffe sind z.B. Rhodamin, Safranin oder Viktoriablau, die üblicherweise Chlorid-Ionen oder Tosylate als Gegenion besitzen. Diese Verbindungen sind elektrochemisch nicht sehr stabil. Im

Stand der Technik findet man Bemühungen, neue Anionen einzuführen, die Farbstoffe elektrochemisch stabiler machen. Die eingesetzten Anionen wie $(BF_4)^-$ oder $(PF_6)^-$ weisen jedoch andere Nachteile auf. Farbstoffe mit Tetrafluoroborat-Anionen sind thermisch weniger stabil und besitzen eine schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Farbstoffe mit Hexafluorophosphat-Anionen weisen weder gute thermische noch gute Hydrolysestabilität auf.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, Farbstoffe zur Verfügung zu stellen, die elektrochemisch stabil, thermisch stabil und hydrolysestabil sind, sowie eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen.

Gelöst wird die Aufgabe durch kationische Farbstoffe der allgemeinen Formel (I):



15 wobei FAP^- der allgemeinen Formel (II)



entspricht, mit

20 p: 1 bis 20,
m: 0, 1, 2 oder 3 und
y: 1, 2, 3 oder 4 und

CAT⁺ ein Kation ist, ausgewählt aus der Gruppe der Azin-, Xanthen-,

25 Polymethin-, Styryl-, Azo-, Tetrazolium-, Pyrylium-, Benzopyrylium-, Thiopyrylium-, Benzothiopyrylium-, Thiazin-, Oxazin-, Triarylmethan-, Diarylmethan-, Acridin-, Chinolin- oder Iso-Chinolin-Farbstoffe.

30 Die Fluoralkylphosphat-Anionen, im folgenden als FAP-Anionen abgekürzt, und Verfahren zu deren Herstellung sind aus EP 0929558 B1 und US 6,423,454 bekannt.

In Formel II ist p bevorzugt 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8, besonders bevorzugt 2, 3 oder 4.

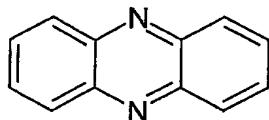
Besonders bevorzugte FAP-Anionen sind $\text{^TPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{^TPF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{^TPF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$ oder $\text{^TPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$.

5

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAP $^-$ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT $^+$ ein Kation eines Azinfarbstoffs ist.

10

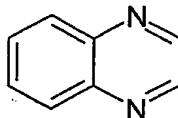
Verbindungen mit einem Azingrundgerüst sind beispielsweise Verbindungen basierend auf Phenazin



15

oder

Chinoxalin

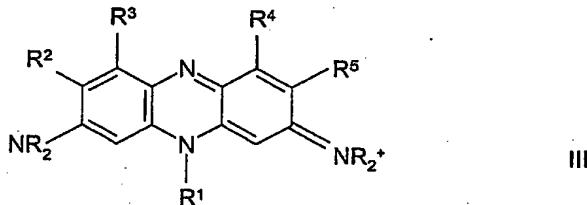


20

Aus der Gruppe der Phenazine sind wiederum Safranine, Induline und Nigrosine bevorzugt.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel III

25



beschrieben werden, wobei

R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl oder Aryl,

30 R¹ Wasserstoff oder Aryl,

R², R³, R⁴, R⁵ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl oder NR₂ bedeutet.

In den vorstehenden oder nachfolgenden Formeln bedeutet Alkyl eine Alkylgruppe, die linear oder verzweigt ist und 1 bis 20 C-Atome, vorzugsweise 1 bis 12 C-Atome, besonders bevorzugt 1, 2, 3 oder 4 C-

5 Atome hat und gegebenenfalls vollständig oder teilweise fluoriert ist. Alkyl bedeutet vorzugsweise Methyl, weiterhin Ethyl, Isopropyl, Propyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl, ferner auch Pentyl, 1-, 2- oder 3-Methylbutyl, 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl oder Hexyl. Gegebenenfalls Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl,

10 Heptafluorpropyl oder Nonafluorbutyl. Besonders bevorzugt ist Methyl oder Ethyl.

In den nachfolgenden Formeln steht Alkenyl für ein geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei auch mehrere

15 Doppelbindungen vorhanden sein können, vorzugsweise für Allyl, 2- oder 3-Butenyl, Isobutenyl, sek.-Butenyl, ferner bevorzugt ist 4-Pentenyl, iso-Pentenyl oder 5-Hexenyl.

In den nachfolgenden Formeln steht Alkinyl für ein geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei auch mehrere

20 Dreifachbindungen vorhanden sein können, vorzugsweise für Ethinyl, 1- oder 2-Propinyl, 2- oder 3-Butinyl, ferner bevorzugt ist 4-Pentinyl, 3-Pentinyl oder 5-Hexinyl.

In Alkyl-Aryl hat Aryl eine der nachfolgend angegebenen bevorzugten

25 Bedeutungen. Besonders bevorzugt für Alkyl-Aryl ist Benzyl, 4-Methoxyphenylethyl, 3-Methoxyphenylethyl, 2-Methoxybenzyl, 3-Methoxybenzyl, 4-Methoxybenzyl, 2-Ethoxybenzyl, 2-Methylbenzyl, 3-Methylbenzyl, 4-tert.-Butylbenzyl, 2-(Trifluormethyl)benzyl, 3-(Trifluormethyl)benzyl, 4-Fluorbenzyl, 3-Iodbenzyl,

30 4-(Trifluormethoxy)benzyl, 3-(Trifluormethoxy)benzyl oder 4-(Trifluormethylsulfanyl)benzyl.

In den vorstehenden oder nachfolgenden Formeln bedeutet Aryl vorzugsweise durch Z mono-, di- oder trisubstituiertes Phenyl, wobei Z Wasserstoff, Alkyl, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, COOH, OAlkyl, SCN, SCF₃, COOAlkyl, CH₂-COOAlkyl, NH₂, NHAlkyl oder N(Alkyl)₂ bedeuten kann. In die Definition von Aryl ist auch perfluoriertes Aryl, insbesondere perfluoriertes Phenyl eingeschlossen.

5

10

15

20

25

30

Aryl bedeutet daher bevorzugt Phenyl, o-, m- oder p-Methylphenyl, o-, m- oder p-Ethylphenyl, o-, m- oder p-Propylphenyl, o-, m- oder p-Isopropylphenyl, o-, m- oder p-tert.-Butylphenyl, o-, m- oder p-Aminophenyl, o-, m- oder p-(N,N-Dimethylamino)phenyl, o-, m- oder p-Nitrophenyl, o-, m- oder p-Hydroxyphenyl, o-, m- oder p-Methoxyphenyl, o-, m- oder p-Ethoxyphenyl, o-, m-, p-(Trifluormethyl)phenyl, o-, m-, p-(Trifluormethoxy)phenyl, o-, m-, p-(Trifluormethylsulfonyl)phenyl, o-, m- oder p-Fluorphenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m- oder p-Bromphenyl, o-, m- oder p-Iodphenyl, weiter bevorzugt 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dimethylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dihydroxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Difluorphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dichlorphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dibromphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dimethoxyphenyl, 5-Fluor-2-methylphenyl, 3,4,5-Trimethoxyphenyl oder 2,4,5-Trimethylphenyl.

In den nachfolgenden Formeln bedeutet Carbocyclus einen ungesättigten mono- oder bicyclischen Rest mit 5 bis 14 Ringgliedern, vorzugsweise Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl, 1,3- oder 1,4-Cyclohexadienyl, Phenyl, Cycloheptatrienyl, Cyclooctenyl, Indenyl, Fluorenyl, Napthyl, Anthracenyl oder Phenantrenyl, welcher ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

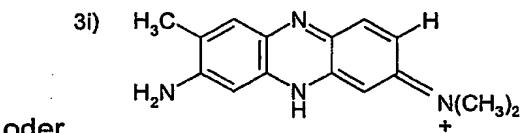
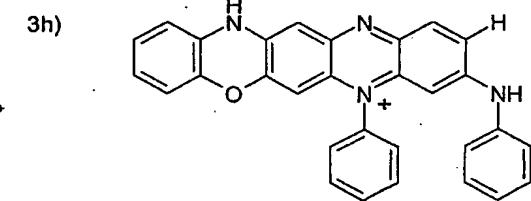
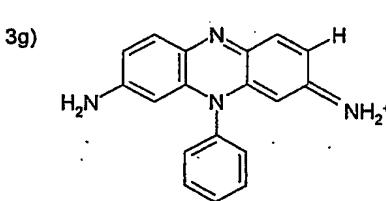
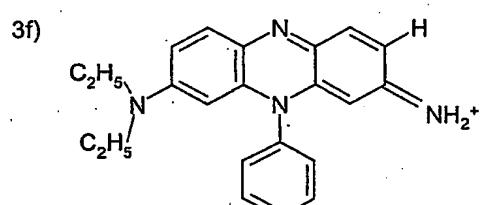
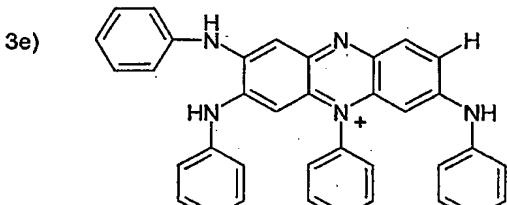
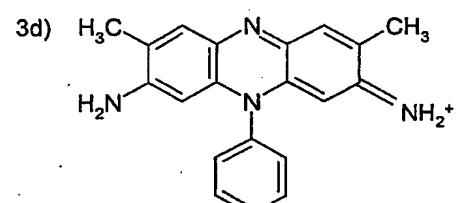
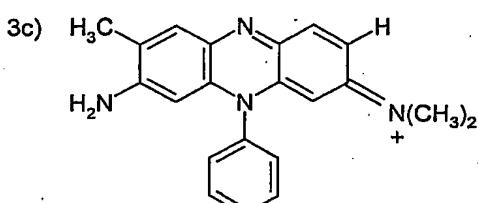
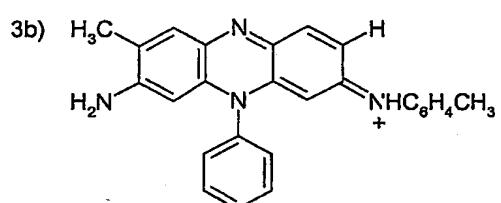
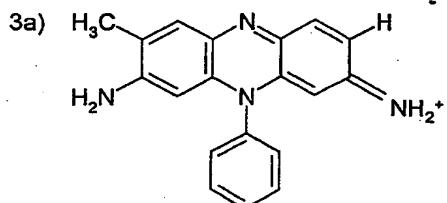
30 In den nachfolgenden Formeln bedeutet Cycloalkyl eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl.

In den nachfolgenden Formeln bedeutet Cycloalkylen eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 8 C-Atomen, die teilweise ungesättigt ist. Vorzugsweise Cyclopent-1-enyl, Cyclohex-1-enyl, Cyclohex-1,3-dienyl, Cyclohex-1,4-dienyl, Cyclohept-1-enyl oder Cyclooct-1-enyl.

In den nachfolgenden Formeln bedeutet Heteroaryl einen ungesättigten mono- oder bicyclischen heterocyclischen Rest mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

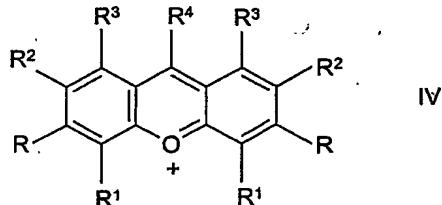
Heteroaryl ist vorzugsweise substituiertes oder unsubstituiertes 2- oder 3-Furyl, 2- oder 3-Thienyl, 1-, 2- oder 3-Pyrrolyl, 1-, 2-, 4- oder 5-Imidazolyl, 3-, 15 4- oder 5-Pyrazolyl, 2-, 4- oder 5-Oxazolyl, 3-, 4- oder 5-Isoxazolyl, 2-, 4- oder 5-Thiazolyl, 3-, 4- oder 5-Iothiazolyl, 2-, 3- oder 4-Pyridyl, 2-, 4-, 5- oder 6-Pyrimidinyl, weiterhin bevorzugt 1,2,3-Triazol-1-, -4- oder -5-yl, 1,2,4-Triazol-1-, -4- oder -5-yl, 1- oder 5-Tetrazolyl, 1,2,3-Oxadiazol-4- oder -5-yl 1,2,4-Oxadiazol-3- oder -5-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2- oder -5-yl, 1,2,4-20 Thiadiazol-3- oder -5-yl, 1,2,3-Thiadiazol-4- oder -5-yl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-2H-Thiopyranyl, 2-, 3- oder 4-4H-Thiopyranyl, 3- oder 4-Pyridazinyl, Pyrazinyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzofuryl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzothienyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-1H-Indolyl, 1-, 2-, 4- oder 5-Benzimidazolyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzopyrazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-25 Benzoxazolyl, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisoxazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzthiazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisothiazolyl, 4-, 5-, 6- oder 7-Benz-2,1,3-oxadiazolyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinolinyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Isochinolinyl, 1-, 2-, 3-, 4- oder 9-Carbazolyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Acridinyl, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Cinnolinyl, 2-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-30 Chinazolinyl.

Besonders bevorzugte Kationen CAT^+ , die auf dem Phenazingrundgerüst basieren, sind die folgenden Kationen:



Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAP⁻ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt 30 beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT^+ ein Kation eines Xanthenfarbstoffs ist.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel IV



beschrieben werden, wobei

R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, OH, OAlkyl, OC(O)Alkyl, NH₂, NH-Alkyl, NH-Aryl, NH-Heteroaryl, Cl oder Br,

10 R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, OH, OAlkyl, OC(O)Alkyl, Cl, Br oder I,

R² jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, OH, OAlkyl, OC(O)Alkyl, OC(O)Aryl, CN, NO₂, Cl, Br oder I,

R³ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, OH, OAlkyl, Cl, Br oder I,

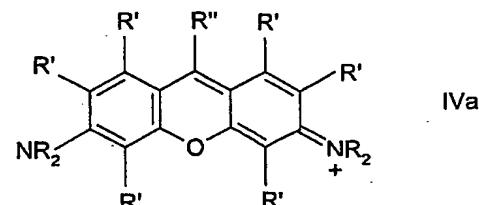
15 R⁴ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl-Aryl, CH₂C(O)H, COOH, COOAlkyl, COOCycloalkyl, COOArlyl, COOHeteroaryl, OAlkyl, Cl, Br oder I

bedeutet.

20 Nebenstehende R, R¹, R², R³ oder R⁴ können miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Besonders bevorzugte Verbindungen aus der Gruppe der Xanthene sind

Verbindungen der Formel IVa



worin

30 R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Aryl oder teilweise durch COOH substituiertes Alkyl,

R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Aryl-COOR, NH₂, NH-Alkyl, NH-Aryl, NH-Heteraryl oder N(Alkyl)₂,

R" jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteraryl, teilweise durch COOR substituiertes Alkyl oder Aryl-COOR,

5 bedeutet.

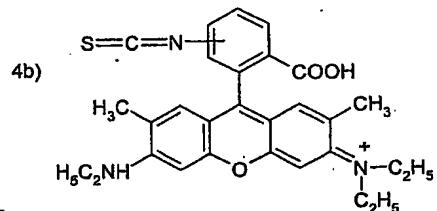
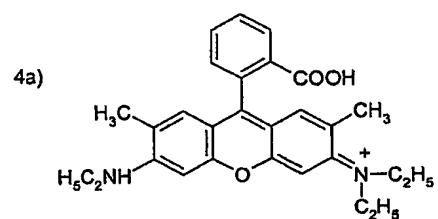
R ist jeweils unabhängig besonders bevorzugt H oder Alkyl. R' ist jeweils unabhängig besonders bevorzugt H oder Alkyl. R" ist besonders bevorzugt Aryl, das durch mindestens einen Substituenten COOR substituiert ist und gegebenenfalls weiter durch Z substituiert sein kann, wobei Z eine der zuvor

10 bei Aryl angegebenen Bedeutungen hat.

Nebenstehende R, R' oder R" können miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺, die auf dem Xanthengrundgerüst

15 basieren, sind die folgenden Kationen:



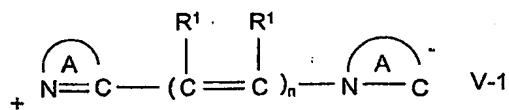
oder

Erfnungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAP' jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines

25 Polymethinfarbstoffs ist.

Zur Gruppe der Polymethinfarbstoffe gehören die Cyanin-, Carbocyanin-, Azacarbocyanin-, Diazacarbocyanin-, Triazacarbocyanin-, Hemicyanin- und Diazahemicyanin-Farbstoffe. Die Hemicyanin-Farbstoffe sind eine ausgewählte Gruppe der Styrylfarbstoffe und können auch diesen zugeordnet werden. Die Diazahemicyanin-Farbstoffe sind eine ausgewählte Gruppe der Azofarbstoffe und können auch diesen zugeordnet werden.

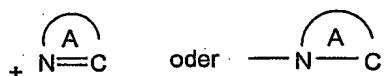
Bevorzugte Kationen von Cyaninfarbstoffen können durch die Formel V-1



beschrieben werden, wobei

n = 0, 1, 2, 3, 4 oder 5,

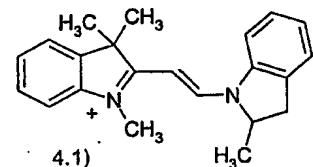
10 R^1 jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OArlyl, SAalkyl, SAryl, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHCOAlkyl oder NHCOAryl bedeutet und das Ringsystem, dargestellt durch



15 einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

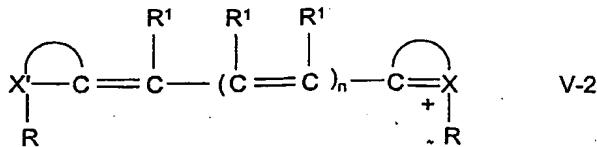
20 n ist besonders bevorzugt 1.

Ein besonders bevorzugtes Kation CAT⁺ aus der Gruppe der Cyaninfarbstoffe ist:



Bevorzugte Kationen von Carbocyaninfarbstoffen können durch die Formel

30 V-2



beschrieben werden, wobei

5

X N, O oder S,

X' N, O, S oder C,

n 0, 1, 2, 3, 4 oder 5,

R jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder

10

Heteroaryl bedeutet

und

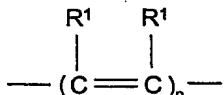
R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder
vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl,

15

OArlyl, SAalkyl, SAryl, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN,
N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHCOAlkyl oder NHCOAryl bedeutet.

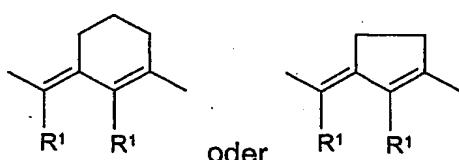
Die jeweiligen Radikale R und/oder R¹ können jeweils miteinander oder mit
einem Substituenten des Ringsystems mittels Einfach- oder
Doppelbindungen verbunden sein. Für den Auszug der Formel

20



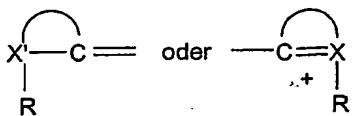
mit n=2 bedeutet das, dass sich ein Cyclohexen oder Cyclopenten in der
Verbindung befinden kann, wie beispielsweise

25



30

Das Ringsystem, dargestellt durch



bedeutet einen ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit

5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

10 Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Pyridin, Chinolin, α -Pyran, γ -Thiopyran, Thiazol, Pyrrol, Imidazol oder Oxazol, die weiterhin an ein Phenyl kondensiert sein können. Der Ringschluss kann nicht nur zwischen Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff bestehen, sondern auch zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden Kohlenstoff-Atomen oder den R¹-Resten erfolgen, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen.

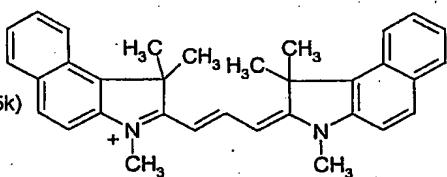
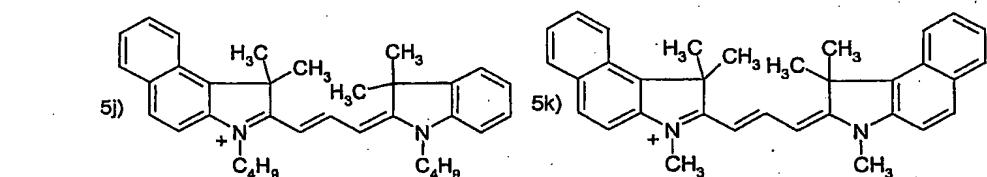
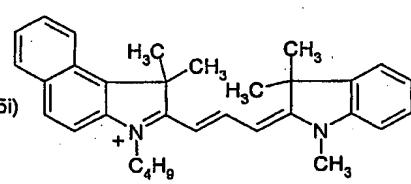
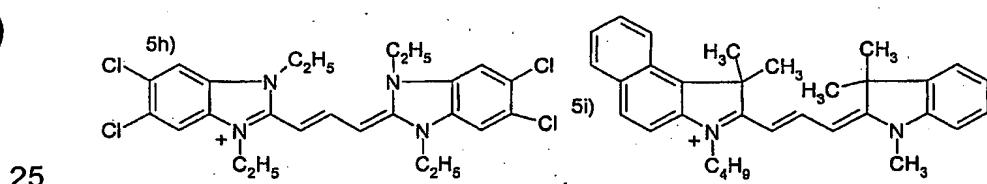
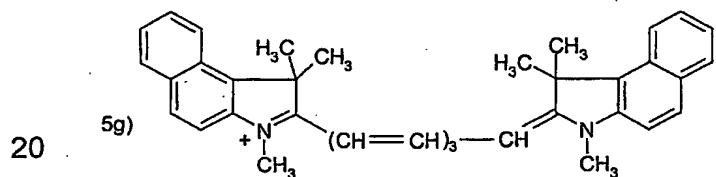
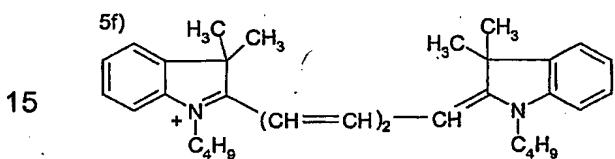
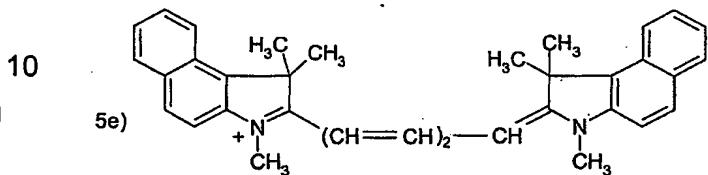
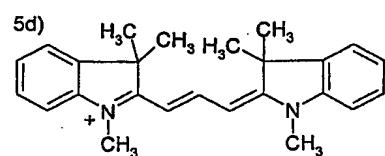
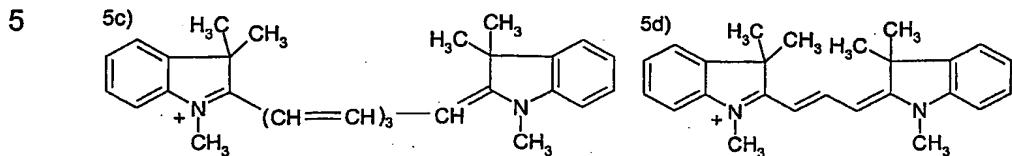
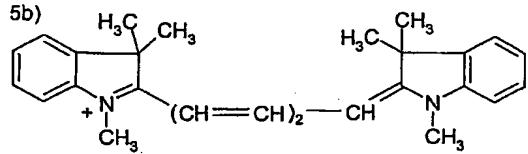
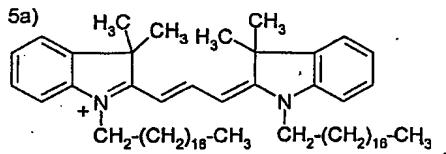
Besonders bevorzugte Ringsysteme sind 3,3-Dimethyl-3H-indol, 1,1-Dimethyl-1H-benzo[e]indol, Benzo[cd]indol, Benzothiazol, Benzoxazol, Benzimidazol oder Benzopyridin, die gegebenenfalls weiter durch Z

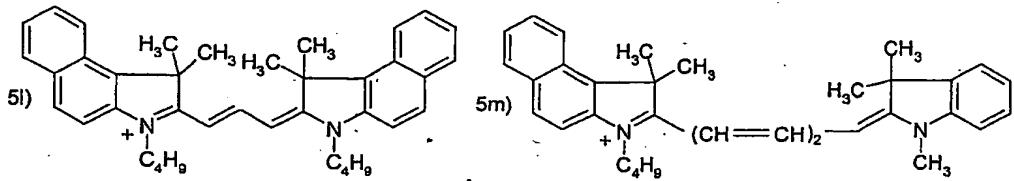
15 substituiert sein können. Z ist hierbei besonders bevorzugt Alkyl oder Cl.
20 n ist bevorzugt 1, 2 oder 3.

R¹ in Formel V-2 ist bevorzugt Alkyl, Cl, OAlkyl, OArlyl, SAryl oder Aryl.

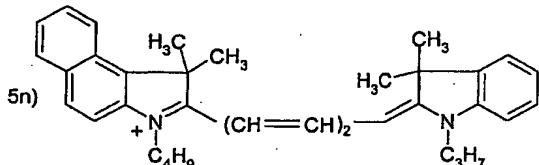
25 R ist jeweils unabhängig in Formel V-2 bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl, wobei das jeweilige Alkyl gegebenenfalls durch SO₃H oder COOH substituiert sein kann.

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Carbocyaninfarbstoffe sind:

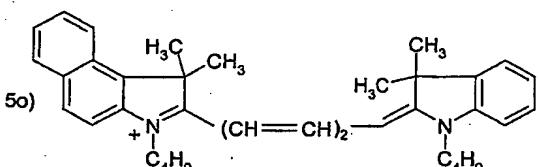




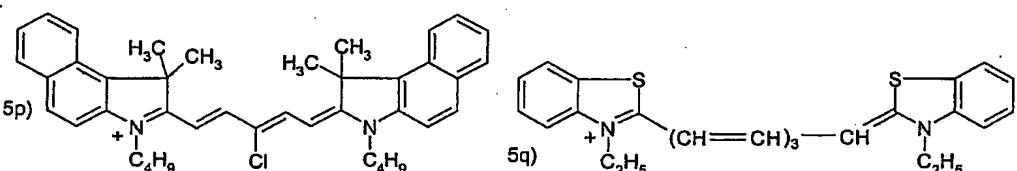
5



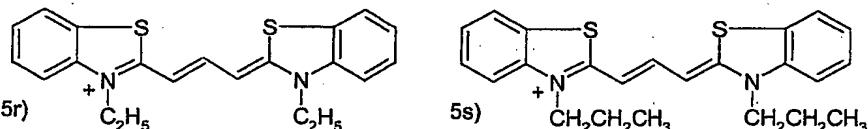
10



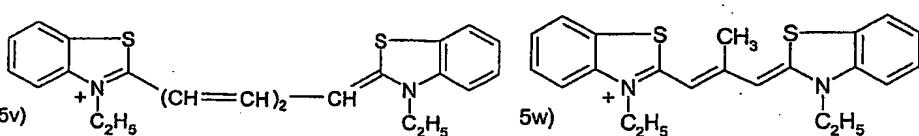
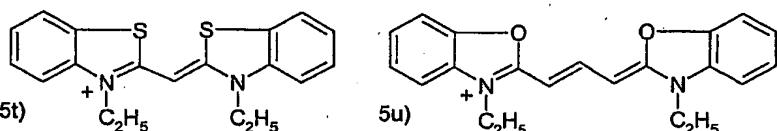
15



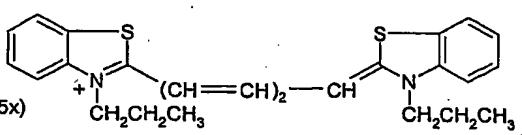
20

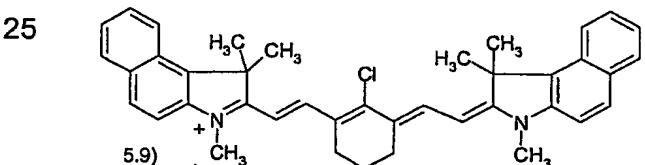
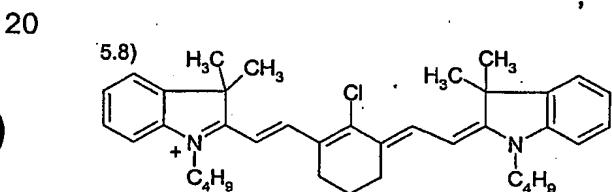
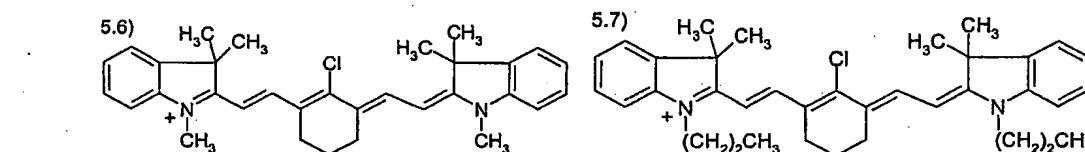
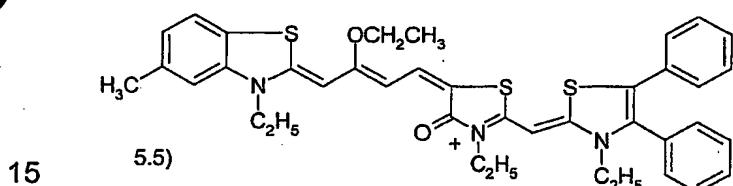
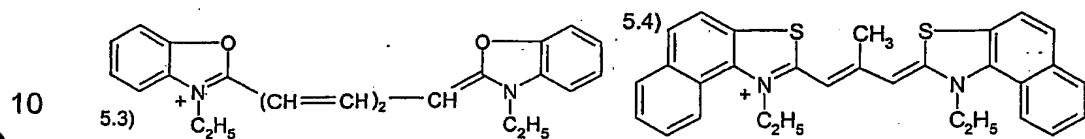
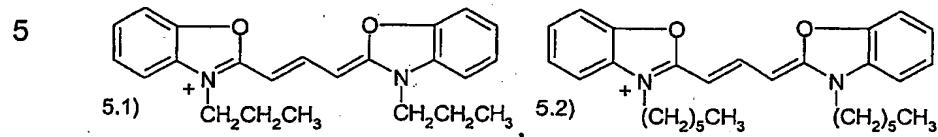
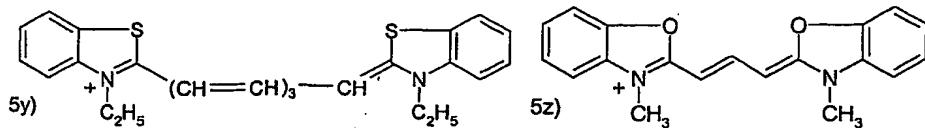


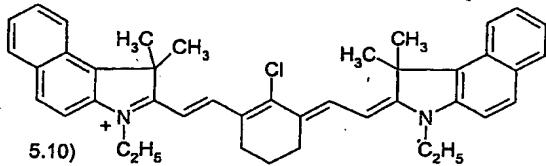
25



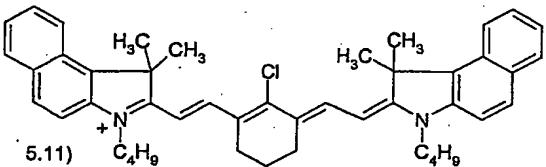
30



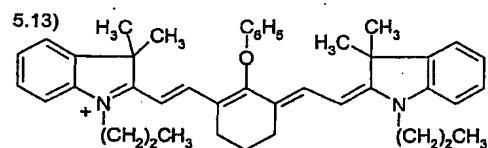
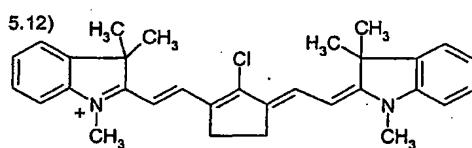




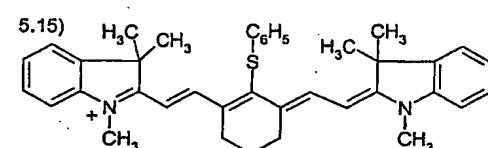
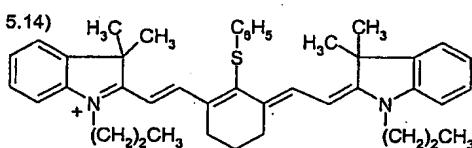
5



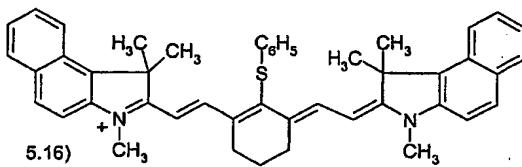
10



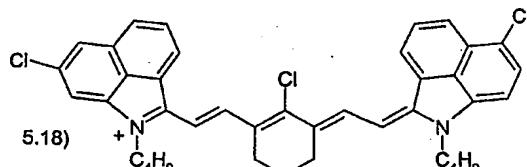
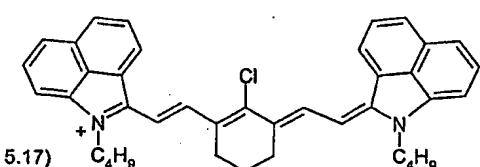
15



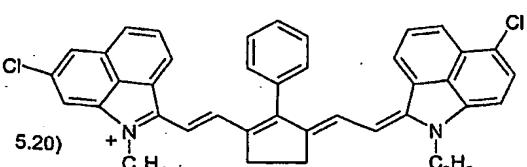
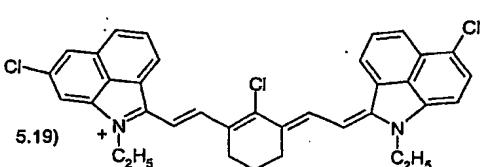
20

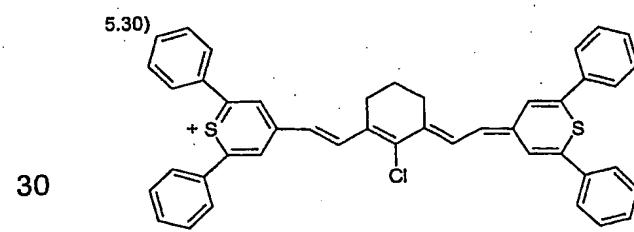
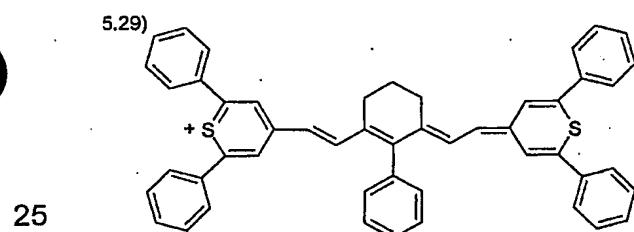
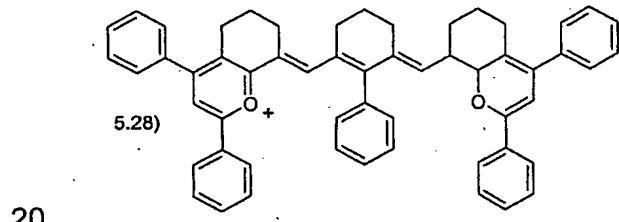
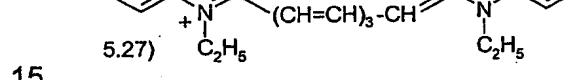
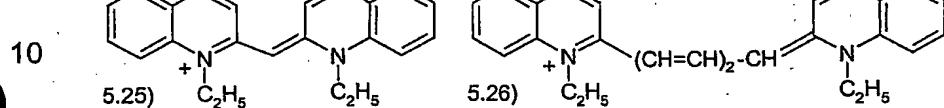
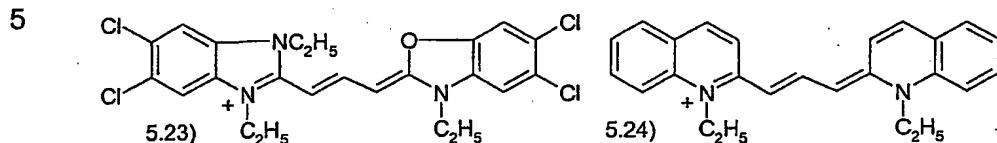
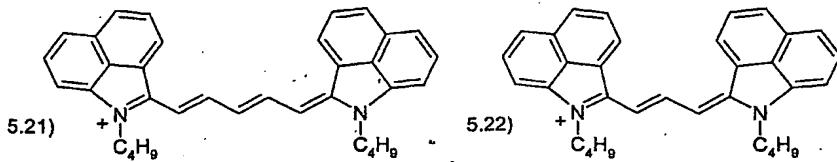


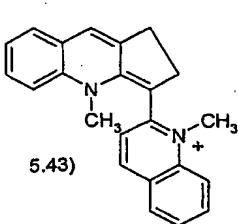
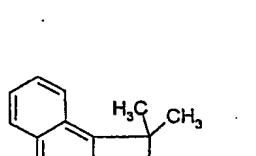
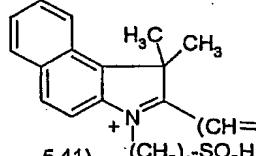
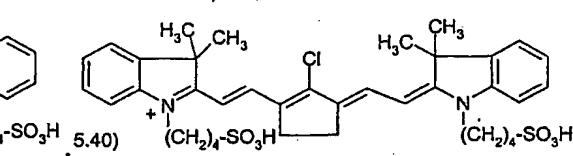
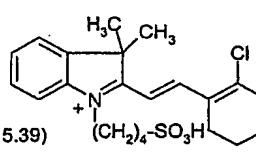
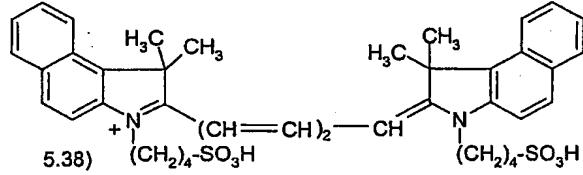
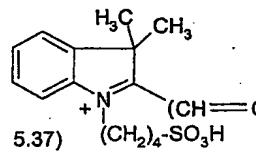
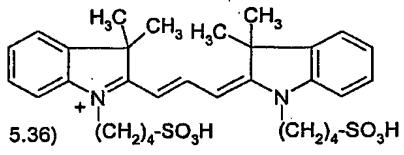
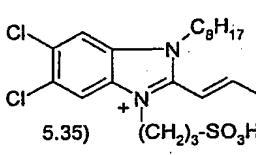
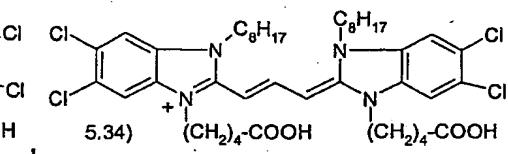
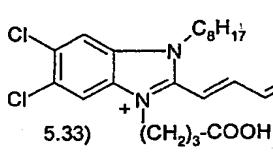
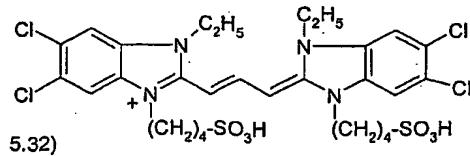
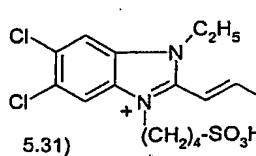
25



30







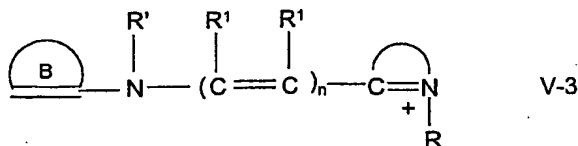
, oder

Die Kationen 5.31) bis 5.42) sind als FAP-Salze stabil, da HFAP eine sehr starke Säure ist und damit die jeweiligen COOH- oder SO₃H-Gruppe in den Verbindungen protoniert bleiben können.

5

Bevorzugte Kationen von Azacarbocyaninfarbstoffen können durch die Formel V-3

10



beschrieben werden, wobei

n 1 oder 2,

15 R' Wasserstoff oder Alkyl,

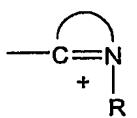
R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet

und

20 R' jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OArlyl, SAalkyl, SAryl, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHCOAlkyl oder NHCOAryl bedeutet.

25 Die jeweiligen Radikale R und/oder R' können jeweils miteinander oder mit einem Substituenten des Ringsystems mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Das Ringsystem, dargestellt durch



30

bedeutet einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N-

und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

5

Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Pyridin, Chinolin, α -Pyran, γ -Thiopyran, Thiazol, Pyrrol, Imidazol oder Oxazol, die weiterhin an ein Phenyl kondensiert sein können. Der Ringschluss kann nicht nur zwischen Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff bestehen, sondern auch zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden Kohlenstoff-Atomen oder den R¹-Resten erfolgen, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen.

10

Ein besonders bevorzugtes Ringsystem ist 3,3-Dimethyl-3H-indol.

Das Ringsystem, dargestellt durch

15



bedeutet einen ungesättigten mono- oder bicyclischen Carbocyclus mit 5 bis 14 Ringgliedern oder einen ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen

20

Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der carbo- oder heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Aryl.

25

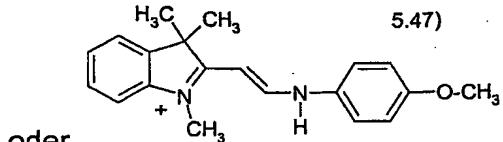
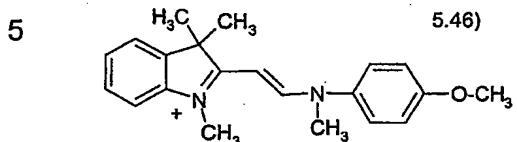
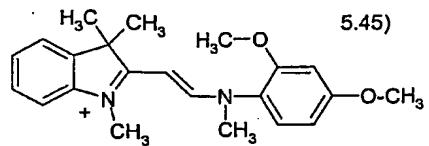
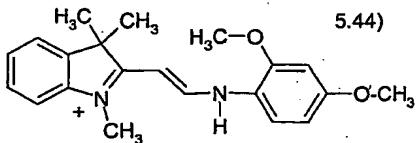
n ist bevorzugt 1.

R¹ in Formel V-3 ist bevorzugt H oder Alkyl.

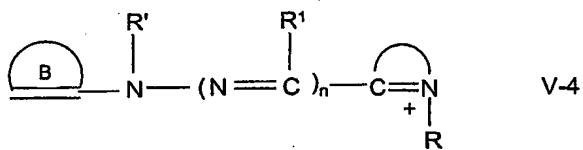
R ist in Formel V-3 bevorzugt Alkyl.

30

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Azacarbocyaninfarbstoffe sind:



10 Bevorzugte Kationen von Diazacarbocyaninfarbstoffen können durch die Formel V-4



15 beschrieben werden, wobei

n = 1,

R' Wasserstoff oder Alkyl,

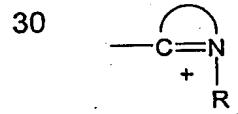
R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet

20 und

R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OArlyl, SAlkyl, SArlyl, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Arlyl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHCOAlkyl oder NHCOArlyl bedeutet.

25 Die jeweiligen Radikale R und/oder R¹ können jeweils miteinander oder mit einem Substituenten des Ringsystems mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Das Ringsystem, dargestellt durch



bedeutet einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, 5 substituiert sein kann.

Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Pyridin, Chinolin, α -Pyran, γ -Thiopyran, Thiazol, Pyrrol, Imidazol oder Oxazol, die weiterhin an ein 10 Phenyl kondensiert sein können. Der Ringschluss kann nicht nur zwischen Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff bestehen, sondern auch zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden Kohlenstoff-Atomen oder den R¹-Resten erfolgen, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen.

15 Ein besonders bevorzugtes Ringsystem ist 3,3-Dimethyl-3H-indol.

Das Ringsystem, dargestellt durch

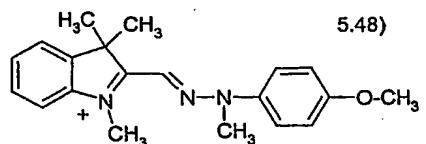
B

20 bedeutet einen ungesättigten mono- oder bicyclischen Carbocyclus mit 5 bis 14 Ringgliedern, der ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann, vorzugsweise Aryl.

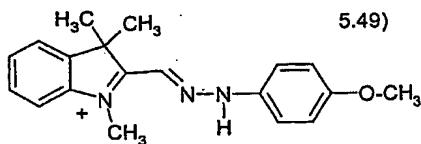
R¹ in Formel V-4 ist bevorzugt H oder Alkyl.

25 R ist in Formel V-4 bevorzugt Alkyl.

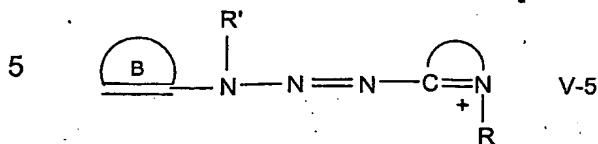
Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Diazacarbocyaninfarbstoffe sind:



oder



Bevorzugte Kationen von Triazacarbocyaninfarbstoffen können durch die Formel V-5



beschrieben werden, wobei

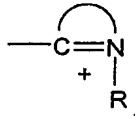
R' Wasserstoff oder Alkyl und

10 R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteraryl bedeutet.

Die jeweiligen Radikale R und/oder R' können jeweils mit einem Substituenten des Ringsystems mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Das Ringsystem, dargestellt durch

15



bedeutet einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder

20 tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

25

Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Pyridin, Chinolin, α -Pyran, γ -Thiopyran, Thiazol, Pyrrol, Imidazol oder Oxazol, die weiterhin an ein Phenyl kondensiert sein können. Der Ringschluss kann nicht nur zwischen Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff bestehen, sondern auch zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden Kohlenstoff-Atomen oder den R¹-Resten erfolgen, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen.

30

R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, teilweise durch Heteroaryl substituiertes Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Heteroaryl oder Alkyl-Aryl,

R'' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, teilweise durch Heteroaryl substituiertes Alkenyl, Aryl, Alkyl-Aryl, OH, OAlkyl, SAlkyl, NH₂,
5 NHAlkyl, NHArlyl, COOH, COOAlkyl, F, Cl, Br oder I und

R''' Wasserstoff, Alkyl, OAlkyl, CN oder NO₂

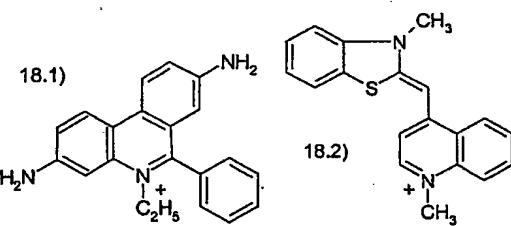
bedeutet.

Nebenstehende Substituenten R, R', R'' oder R''' können miteinander mittels
10 Einfach- oder Doppelbindung verbunden sein.

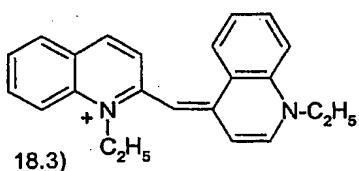
Nebenstehende Substituenten R und R'' in Position 3 und 4 des Chinolingerüsts bilden bevorzugt einen Phenylring, der gegebenenfalls durch R, R' oder R'' substituiert sein kann.

15

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Chinolinfarbstoffe sind:

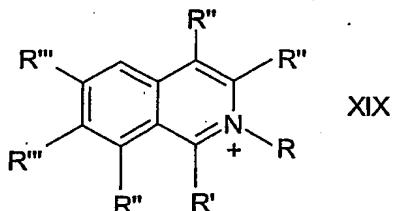


oder



Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt,
30 wobei FAP⁺ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Iso-Chinolinfarbstoffs ist.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XIX



beschrieben werden, worin

10 R jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl oder $\text{CH}_2\text{COAlkyl}$,
 R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Heteroaryl
 oder Alkyl-Aryl,
 R'' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, OAlkyl, NH_2 oder
 NHAlkyl und

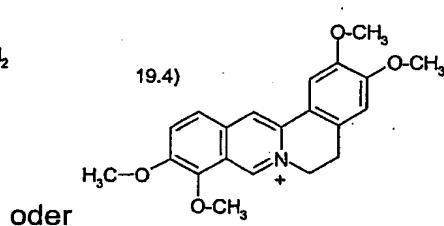
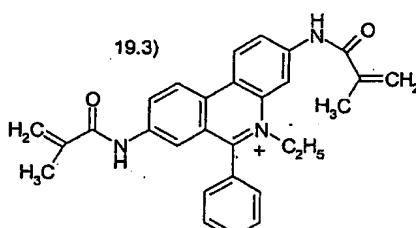
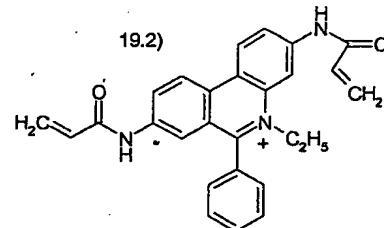
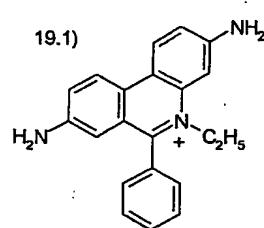
15 R''' Wasserstoff, Alkyl, OAlkyl, NH_2 , NHCO-Alkenyl, CN oder NO_2
 bedeutet.

Nebenstehende Substituenten R und R'' in Position 3 und 4 des Iso-
 Chinolingerüsts bilden bevorzugt einen Phenylring, der gegebenenfalls
 20 durch R, R' oder R'' substituiert sein kann.

R bedeutet bevorzugt Alkyl. R' bedeutet bevorzugt H oder Aryl. R'' bedeutet
 bevorzugt H oder OAlkyl. R''' bedeutet bevorzugt NH_2 , OAlkyl oder NHCO-
 Alkenyl.

25 Besonders bevorzugte Kationen CAT^+ aus der Gruppe der Iso-
 Chinolinfarbstoffe sind:

30



Überraschend wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe besonders stabil sind. Ihre elektrochemische, thermische und Hydrolysestabilität ist deutlich höher, als die herkömmlicher kationischer Farbstoffe mit Cl⁻, Tosylat- oder Hexafluorophosphat-Anionen.

Weiterhin zeigen die erfindungsgemäßen Farbstoffe eine verbesserte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Herkömmliche Farbstoffe wie Safranin O oder Nilblau sind beispielsweise in Benzol unlöslich. Die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe mit FAP-Anion wie Safranin-FAP oder Nilblau-FAP sind dagegen in Benzol löslich.

Herkömmliches Nilblau mit Hydrogensulfat als Anion ist in Dimethylcarbonat unlöslich, das erfindungsgemäße Nilblau-FAP ist dagegen sehr gut löslich.

Die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe sind daher in Systemen auf Lösungsmittelbasis anwendbar.

Aufgrund der verbesserten Stabilität der erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe eignen sich diese für eine Vielzahl von Anwendungen. Gegenstand der Erfindung ist damit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe, gegebenenfalls zusammen mit Hilfsstoffen, zum Färben von Kunststoffen, Kunststofffasern, Holz, Metallen, Textilien, Pelzen, keramischen Materialien, Gläsern, Folien, im Agrarbereich z.B. bei der Saatguteinfärbung, zur Herstellung von Flexodruckfarben, als Kugelschreiberpasten, als Stempelfarbe und zum Färben von Leder und Papier, in kosmetischen Formulierungen, in der Farbindustrie, in der Biochemie, der Biologie, der Medizin, der Analytik und der Elektronik, in der Mikroskopie und Histochemie z.B. zum Anfärben von Geweben und Bakterien, als Warnfarbe bei giftigen Stoffen z.B. in Treibstoffen oder Reinigungsmitteln, als Sensibilisatoren in der optischen und Elektrophotographie, als Lebensmittelfarbstoff, in Tierpflegeprodukten, in Chromatographiematerialien, in Lacken und Beschichtungen, Farben, Druckfarben, im Sicherheitsdruck, kosmetischen Formulierungen, Kontaktlinsen, in Pharmazeutika sowie für die Herstellung von Farbpräparationen wie beispielsweise Pearlets, Pasten und Anteigungen sowie von Trockenpräparaten, wie z.B. Pellets, Granulaten, Chips usw., die vorzugsweise in Druckfarben und Lacken verwendet werden. Bei Einsatz der kationischen Farbstoffe in Lacken und Farben sind alle dem Fachmann bekannten Anwendungsbereiche möglich, wie z.B. Pulverlacke, Automobilfarbe, Druckfarben für den Tief-, Offset-, Sieb- oder Flexodruck sowie für Lacke in Innen- und Außenanwendungen. Spezielle Anwendungsfelder sind zudem in Datenerfassungssystemen, die Reprographie, in Mikrofarbfiltern, in der Photogalvanik, der Lasertechnik und der Photoindustrie. Für die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe gibt es außerdem Anwendungsfelder wie CD-Recorder (CD-R), DVD-Recorder (DVD+R, DVD+RW), Bluray-Disc (BD-ROM, BD-R, BD-RE), Computer to Plate (CTP), Laser Filter, Laser Marking und Photopolymerisation.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe auch in vorteilhafter Weise mit allen bekannten Pigmenten und anorganischen Farbmitteln gemischt werden.

5

Die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe können mit geeigneten, dem Fachmann bekannten Zusatzstoffen der jeweiligen Anwendung zugeführt werden. Zum Färben von Geweben, Gewirken und Gesticken werden Farbstoffe in Suspensionen mit Zusätzen wie Färbereihilfsmitteln (Farbstofflösungs-, -dispergier-, -fixier- und -reduktionsmittel, Netzmittel, Färbebeschleuniger usw.), Salzen, Alkalien oder Säuren verwendet.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe. Hierbei werden 15 Verbindungen der allgemeinen Formel XX

$CAT^+A^- (XX)$

wobei CAT^+ die bei Formel I angegebene Bedeutung hat oder einer der Formeln III bis XIX entspricht

20

und A^- Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , Sulfat, Tosylat, Hydrosulfat, Triflat, Trifluoracetat, Acetat oder Oxalat bedeutet, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel XXI

$E^+FAP^- (XXI)$

25

umgesetzt, wobei FAP^- die bei Formel II angegebene oder eine bevorzugte Bedeutung hat und

E^+ ein Proton oder Kation der Alkali-, Erdalkalimetalle oder eines Metalls der Gruppe 11 und 12 ist.

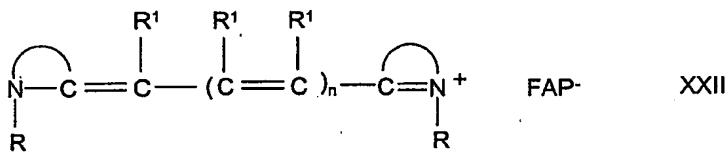
30

Die Umsetzung, die auch als Umsalzung bezeichnet werden kann, erfolgt vorzugsweise in wässrigen Lösungen bei Temperaturen von 0° bis $100^\circ C$, vorzugsweise bei 10° bis $40^\circ C$, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur.

E^+ kann aber auch die Bedeutung Ammonium, Phosphonium, Imidazolium, Guanidinium, Uronium, Thiouronium, Pyridinium, Pyrrolidinium oder andere heterocyclische Kationen haben, wobei dann die Umsetzung in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln erfolgt, die mit Wasser mischbar sind,

5 beispielsweise Dimethoxyethan, Acetonitril, Aceton, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dioxan, Propionitril, Benzonitril, Methanol, Ethanol oder Isopropanol.

10 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Carbocyaninfarbstoffen mit FAP-Anionen der Formel XXII



15 wobei

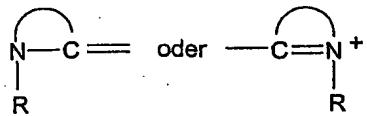
n 0, 1, 2, 3, 4 oder 5,

R jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl und

20 R^1 jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OArlyl, SAalkyl, SAryl, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Arlyl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHCOAlkyl oder NHCOArlyl bedeutet und

das Ringsystem, dargestellt durch

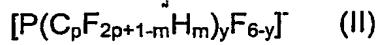
25



einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen

30 Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der

heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann und wobei FAP⁻ der allgemeinen Formel (II)



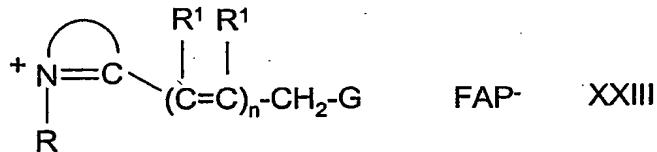
5 entspricht, mit

p: 1 bis 20,

m: 0, 1, 2 oder 3 und

y: 1, 2, 3 oder 4,

10 dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel XXIII



15 verwendet wird, wobei das Ringsystem und FAP⁻ eine der bei Formel XXII angegebenen Bedeutungen hat und

n 0, 1, 2, 3 oder 4,

R¹ Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, SAryl, SAlkyl, OAlkyl,

20 CON(Alkyl)₂, OArlyl, N(Alkyl)₂, NH(Aryl), N(Alkyl)(Aryl), OC(O)Aryl, OH, CN, Cl, F, Alkyl-Aryl, C(O)Alkyl, CONH₂ oder COOAlkyl,

G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, N=C(R)₂, CONHArlyl, C(O)Arlyl oder CONHAlkyl und

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet.

25

Die Synthese der Carbocyaninfarbstoffe der Formel XXII mit Edukten der Formel XXIII, wie zuvor beschrieben, kann nach Methoden durchgeführt werden, die dem Fachmann bekannt sind, insbesondere nach den

30 Vorschriften aus

T.V.S. Rao, J. B. Huff, C. Bieniarz, Tetrahedron 54 (1998), 10627-10634,

L.G.S. Brooker, F.L. White, G.H. Keyes, C.P. Smyth and P.F. Oesper, J.

Am. Chem. Soc, 63, (1941), 3192-3203 oder

F.M. Hamer and R.J. Rathbone, J. Chem. Soc, (1945), 595-600.

5

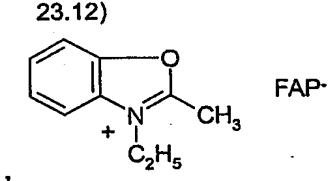
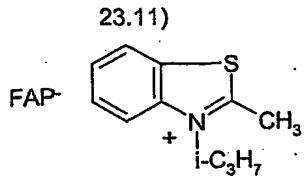
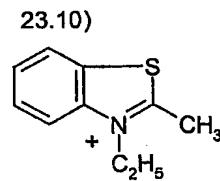
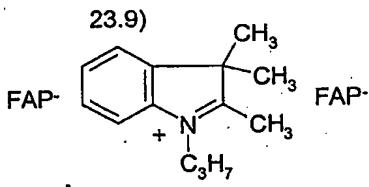
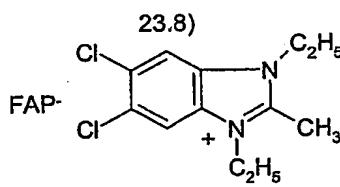
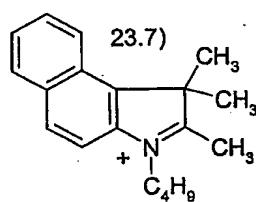
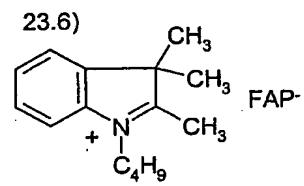
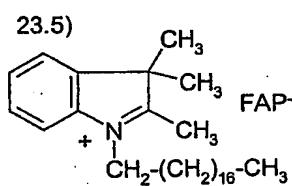
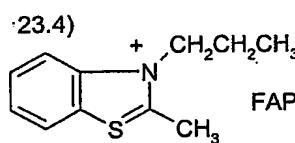
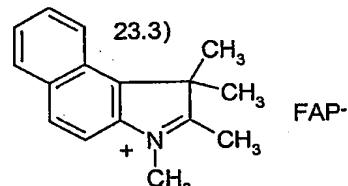
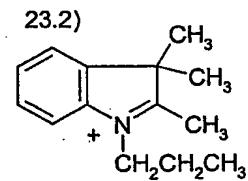
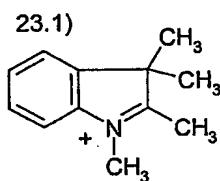
Gegenstand der Erfindung sind auch Verbindungen der Formel XXIII.

Insbesondere Verbindungen der Formel XXIII, bei denen G Wasserstoff bedeutet.

Bevorzugte Verbindungen der Formel XXIII sind die folgenden

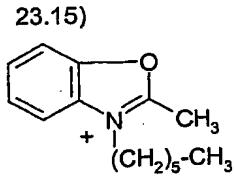
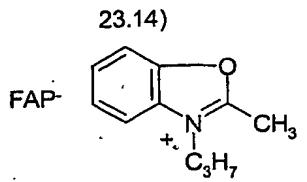
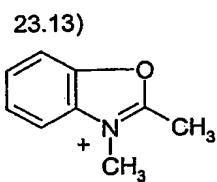
10

Verbindungen, wobei FAP⁻ eine bei Formel II oder eine bevorzugte Bedeutung hat:

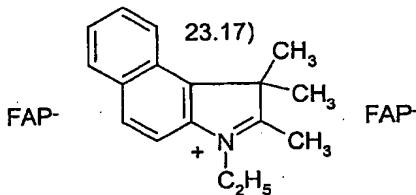
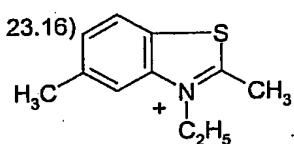


25

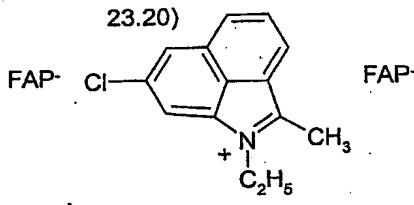
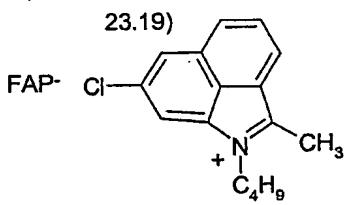
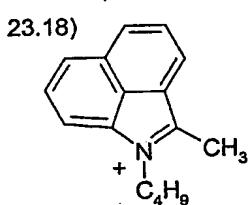
30



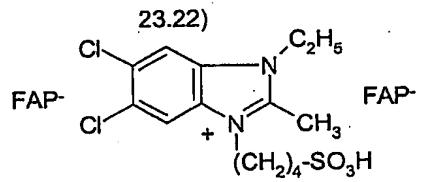
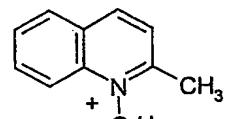
5



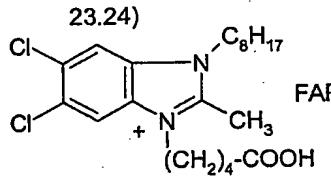
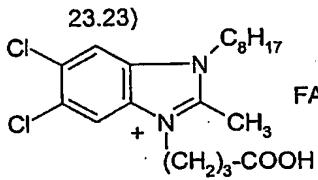
10



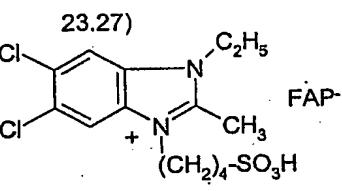
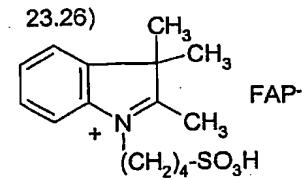
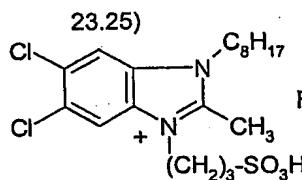
15



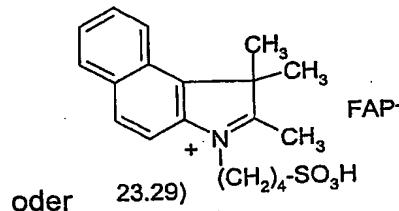
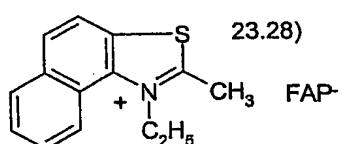
20



25

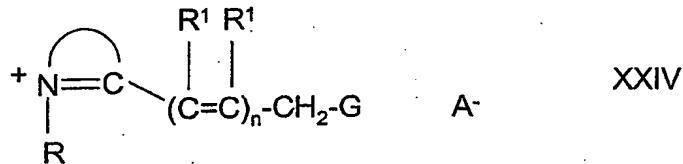


30



Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXIII, wie zuvor definiert, dadurch gekennzeichnet, dass

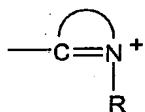
5 eine Verbindung der Formel XXIV



worin

A^- Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , Sulfat, Tosylat, Hydrosulfat, Triflat, Trifluoracetat. Acetat oder Oxalat bedeutet,

das Ringsystem, dargestellt durch



einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen

Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

n = 0, 1, 2, 3 oder 4.

© All Authors. Licensee Bentham Open Ltd. All rights reserved.

G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, $N=C(R)_2$, $CONHArly$, $C(O)Arly$ oder $CONHAalkyl$ bedeutet

mit einer Verbindung der Formel XXX/

30 **E⁺ FAP⁻** **XXV**

umgesetzt wird, worin

FAP⁺ die bei Formel II angegebene oder eine bevorzugte Bedeutung hat und E⁺ ein Proton oder Kation der Alkali-, Erdalkalimetalle oder eines Metalls der Gruppe 11 oder 12 ist.

5

Die Umsetzung, die auch als Umsalzung bezeichnet werden kann, erfolgt vorzugsweise in wässrigen Lösungen bei Temperaturen von 0° bis 100°C, vorzugsweise bei 10° bis 40°C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur.

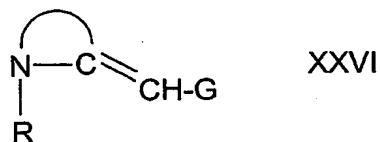
10

E⁺ kann aber auch die Bedeutung Ammonium, Phosphonium, Imidazolium, Guanidinium, Uronium, Thiouronium, Pyridinium, Pyrrolidinium oder andere heterocyclische Kationen haben, wobei dann die Umsetzung vorzugsweise in organischen Lösungsmitteln erfolgt, beispielsweise in Alkoholen.

15

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein alternatives Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXIII, mit der Einschränkung, dass n in Formel XXIII 0 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel XXVI

20



worin

25

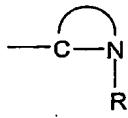
G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, N=C(R)₂, CONHArlyl, C(O)Arlyl oder CONHAlkyl und

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet

und

das Ringsystem, dargestellt durch

30



einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen

5 Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3
N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der
heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben,
substituiert sein kann,

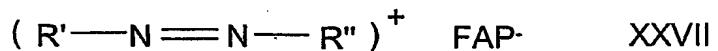
mit $H^+ FAP^-$ umgesetzt wird, wobei

10 FAP^- die bei Formel II angegebene oder eine bevorzugte Bedeutung hat.

Die Herstellung von HFAP ist beispielsweise in WO 03/02579 beschrieben.

15 Die Umsetzung mit HFAP erfolgt vorzugsweise in wässrigen Lösungen bei
Temperaturen von 0° bis $100^\circ C$, vorzugsweise bei 10° bis $40^\circ C$, besonders
bevorzugt bei Raumtemperatur.

20 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von
Azofarbstoffen mit FAP-Anionen der Formel XXVII



wobei

25 R' und R'' Aryl oder Heteroaryl bedeuten und einer der beiden aromatischen
Kerne positiv geladen ist und FAP^- eine der bei Formel II angegebenen
Bedeutungen hat,

dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel XXVIII



30 wobei R' und FAP^- eine der bei Formel XXVII angegebene Bedeutung hat,

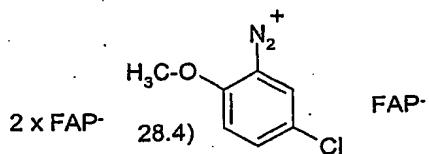
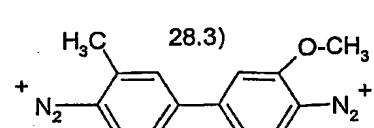
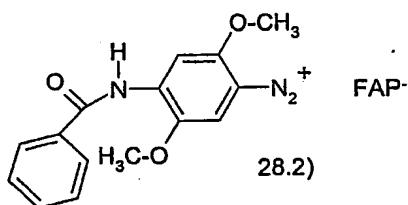
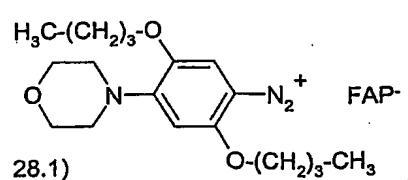
mit der aromatischen cyclischen oder heterocyclischen Verbindung R" umgesetzt wird.

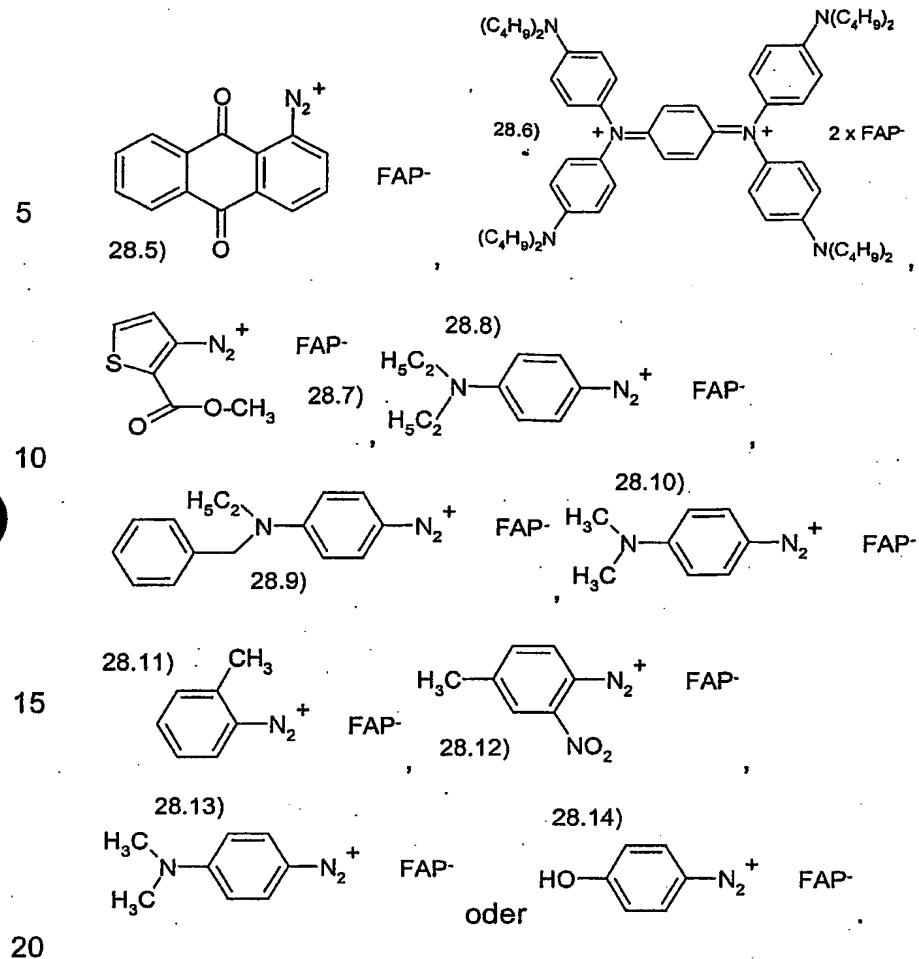
5 Die Umsetzung erfolgt bei Reaktionsbedingungen, die typisch sind für Azokupplungen und die dem Fachmann hinlänglich bekannt sind, beispielsweise aus Beyer Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, 21. Auflage, S. Hirzel Verlag Stuttgart 1988 oder N. V. Pavlenko, L.M. Yagupol'skii, Journal of General Chemistry UdSSR, 1989, 59, 469-534, translated from Zhurnal Obshchey Khimii, 1989, 59 (3), 528-534.

10

Gegenstand der Erfindung sind auch Verbindungen der Formel XXVIII, wobei die Verbindungen 4-Chlorphenyldiazonium Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, 4-Chlorphenyldiazonium 15 Tris(heptafluorpropyl)trifluorphosphat, 4-Methylphenyldiazonium Tris(heptafluorpropyl)trifluorphosphat und 4-Nitrophenyldiazonium Tris(heptafluorpropyl)trifluorphosphat ausgenommen sind.

Bevorzugte Verbindungen der Formel XXVIII sind die folgenden Verbindungen, wobei FAP⁻ eine bei Formel II angegebene oder eine bevorzugte Bedeutung hat:





Die Synthese der Verbindungen der Formel XXVIII erfolgt analog zu bekannten Methoden der Diazotierung mit nachfolgender Umsalzung zu den Fluoralkylphosphaten, wie zuvor beschrieben.

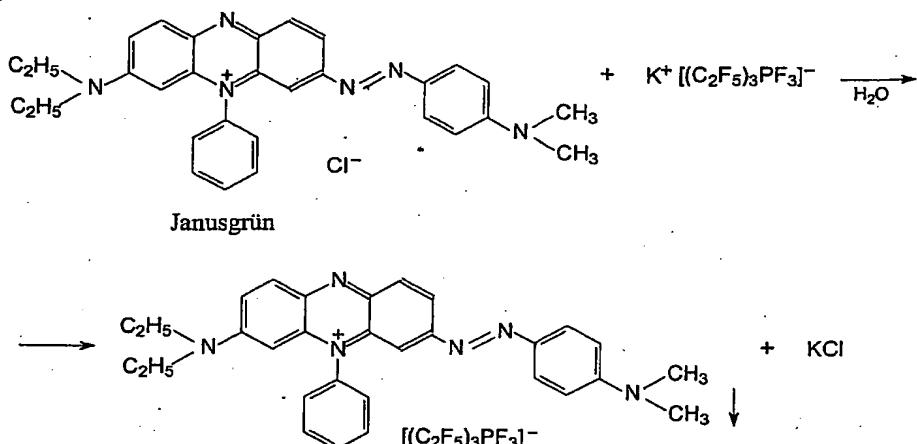
25

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiel 1:

30 Herstellung eines Azofarbstoffes als Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat aus Janusgrün

- 61 -



0,347 g (0,679 mmol) des Farbstoffes Janusgrün werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,380 g (0,7853 mmol) Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, K[(C₂F₅)₃PF₃], in 3 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 5 min weitergerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 20 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. 0,481 g Janusgrün als Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 77 %.

Das Material wird mittels ¹H- und ¹⁹F-NMR und ³¹P Spektren analysiert.

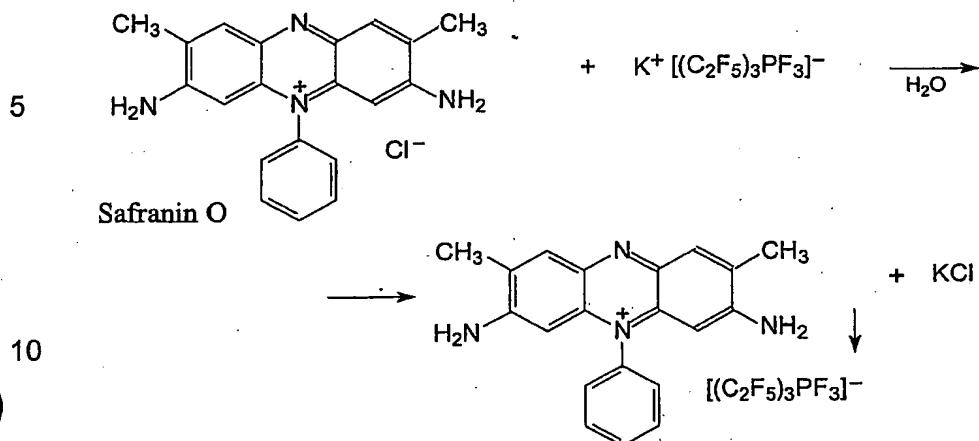
¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; Solvent: CD₃CN) : -43.54 d,m (PF), -79.63 m (CF₃), -81.32 m (2CF₃), -86.98 d,m (PF₂), -115.02 dm (CF₂) -115.62 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 889 Hz, ¹J_{P,F} = 902 Hz, ²J_{P,F} = 86 Hz, ²J_{P,F} = 98 Hz.

¹H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD₃CN) : 1.01 m (CH₃), 1.27 m (CH₃), 3.06 m (2CH₃), 3.32 m (CH₂), 3.67 m (CH₂), 5.68 d (1H), 6.62 s (1H), 6.65 s (1H), 7.08 d (1H), 7.50-7.66 m (5H), 7.85-7.98 m (5H), 8.15 d (1H); J_{H,H} = 2.5 Hz; J_{H,H} = 1.8 Hz; J_{H,H} = 9.0 Hz.

³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ ; Solvent: CD₃CN) : -148.6 q,m.

Beispiel 2:

Herstellung eines Azinfarbstoffs als Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat aus
Safranin O



0,513 g (1,46 mmol) des Farbstoffes Safranin O werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,780 g (1,61 mmol)

15 Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, K $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ in 5 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 20 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. 1,019 g Safranin O als Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 91,8 %.

20 Das Material wird mittels ^1H - und ^{19}F -NMR und ^{31}P Spektren analysiert.

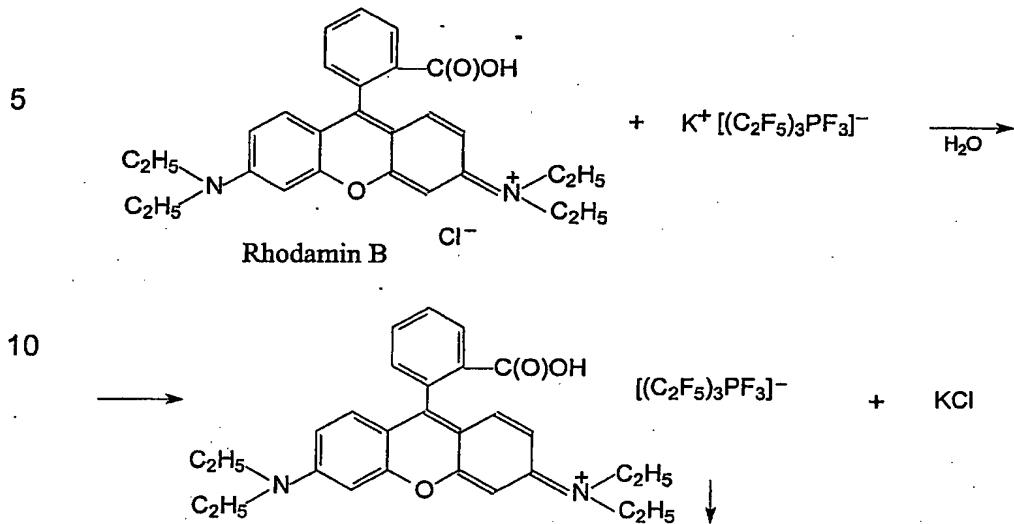
^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; Solvent: CD_3CN) : -43.55 d,m (PF), -79.67 m (CF_3), -81.35 m (2CF_3), -87.03 d,m (PF_2), -115.07 dm (CF_2) -115.68 dm (2CF_2); $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 890$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 902$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 85$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 98$ Hz.

25 ^1H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD_3CN) : 2.30 br.s (2CH_3), 6.00-6.08 br.s (2NH_2), 7.48-7.55 m (2H), 7.75-7.78 m (2H), 7.83-7.91 m (5H).

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN) : -148.6 q,m.

30 Beispiel 3:

Herstellung eines Xanthen-Farbstoffs als
Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat aus Rhodamin B



0,462 g (0,964 mmol) des Farbstoffes Rhodamin B werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,502 g (1,037 mmol) Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, K[(C₂F₅)₃PF₃] in 3 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 20 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. 0,600 g Rhodamin B als Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 70 %.

Das Material wird mittels ¹H- und ¹⁹F-NMR und ³¹P Spektren analysiert.

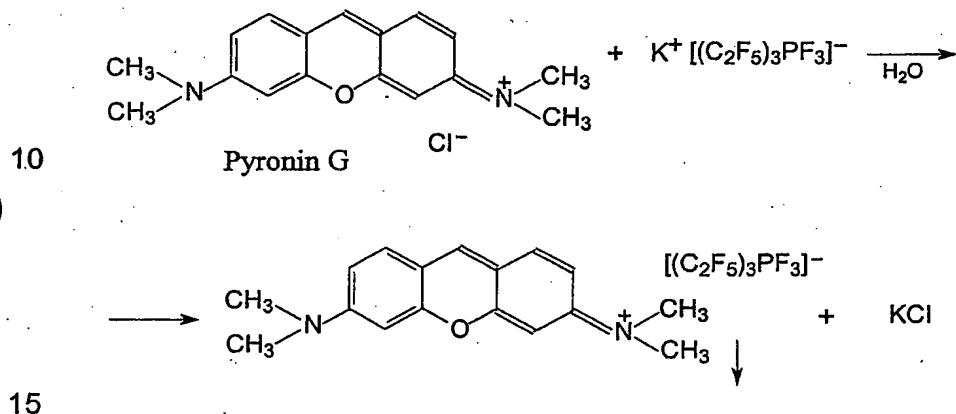
¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; Solvent: CD₃CN) : -43.58 d,m (PF), -79.64 m (CF₃), -81.34 m (2CF₃), -86.98 d,m (PF₂), -115.03 dm (CF₂) -115.64 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 890 Hz, ¹J_{P,F} = 902 Hz, ²J_{P,F} = 85 Hz, ²J_{P,F} = 98 Hz.

¹H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD₃CN) : 1.28 t (4CH₃), 3.64 q (4CH₂), 6.85 s (1H), 6.86 s (1H), 6.93 d, 6.96 d (2H; A,B), 7.07 s, 7.11 (2H; A,B), 7.39 d,d (1H), 7.77-7.90 m (2H), 8.32 d,d (1H); ³J_{H,H} = 7.1 Hz, J_{H,H} = 2.5 Hz, J_{H,H} = 1.5 Hz, J_{H,H} = 7.4 Hz, J_{H,H} = 9.2 Hz

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN): -148.4 q,m.

Beispiel 4:

5 Herstellung eines Xanthen-Farbstoffs als
Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat aus Pyronin G



0,356 g (1,176 mmol) des Farbstoffes Pyronin G werden in 100 cm^3 Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,602 g (1,243 mmol) Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ in 5 cm^3 Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 20 cm^3 Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. 0,655 g Pyronin G als Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 78,2 %.

25 Das Material wird mittels ^1H - und ^{19}F -NMR und ^{31}P Spektren analysiert.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; Solvent: CD_3CN): -43.56 d,m (PF), -79.62 m (CF_3), -81.31 m (2CF_3), -86.96 d,m (PF_2), -115.02 dm (CF_2) -115.63 dm (2CF_2); $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 891 \text{ Hz}$, $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 904 \text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 85 \text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 98 \text{ Hz}$.

30

¹H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD₃CN) : 3.25 s (4CH₃), 6.69 s (1H), 6.70 s (1H), 7.03 d, 7.06 d (2H; A,B), 7.67 s, 7.70 (2H; A,B), 8.38 br.s (1H); J_{H,H} = 2.4 Hz, J_{H,H} = 9.3 Hz.

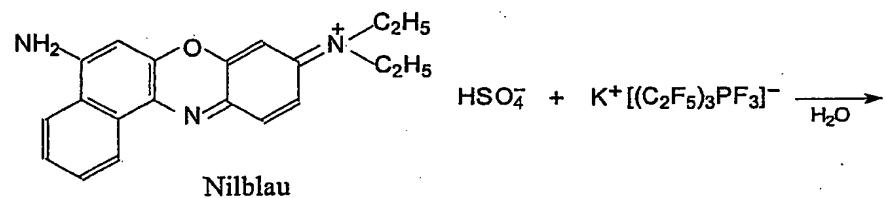
³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ ; Solvent: CD₃CN) : -148.6 q,m.

5

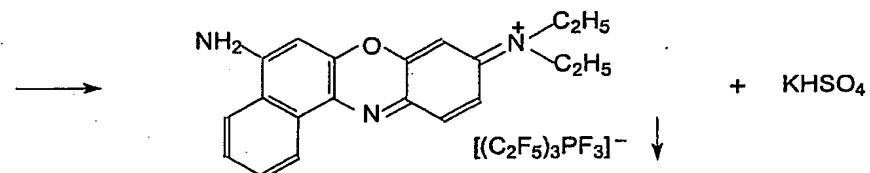
Beispiel 5:

Herstellung eines Oxazin-Farbstoffs als Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat aus Nilblau

10



15



20

0,511 g (1,23 mmol) des Farbstoffes Nilblau Hydrogensulfat werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,725 g (1,50 mmol) Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, K[(C₂F₅)₃PF₃] in 5 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 20 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. 0,832 g Nilblau als Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 89,1 %.

Das Material wird mittels ¹H- und ¹⁹F-NMR und ³¹P Spektren analysiert.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; Solvent: CD₃CN) : -43.57 d,m (PF), -79.65 m (CF₃), -81.33 m (2CF₃), -87.00 d,m (PF₂), -115.05 dm (CF₂) -115.66 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 890 Hz, ¹J_{P,F} = 903 Hz, ²J_{P,F} = 85 Hz, ²J_{P,F} = 98 Hz.

30

- 66 -

¹H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD₃CN) : 1.30 t (2CH₃), 3.62 q (2CH₂),
 6.54 s (1H), 6.62 d (1H), 7.10 d,d (1H), 7.50-7.98 m (6H), 8.59 d,d (1H); ³J_{H,H}
 = 7.2 Hz, J_{H,H} = 2.7 Hz, J_{H,H} = 8.2 Hz, J_{H,H} = 9.5 Hz.

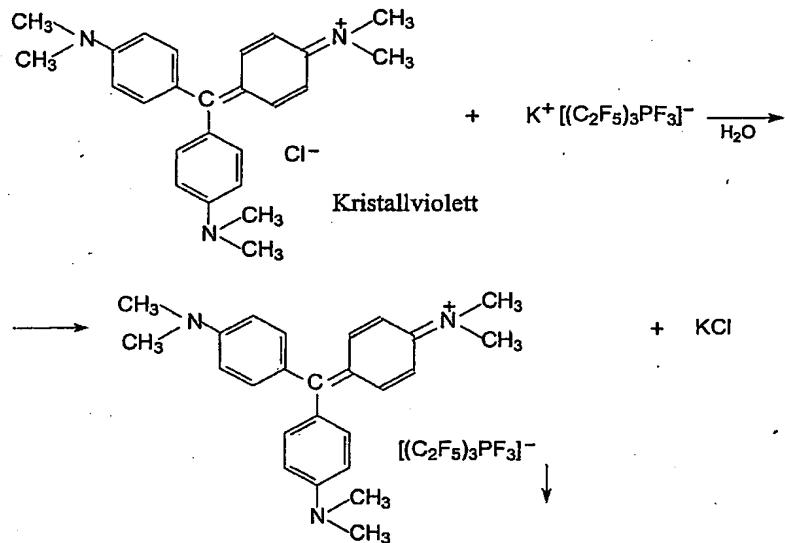
³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ ; Solvent: CD₃CN) : -148.5 q,m.

5

Beispiel 6:

Herstellung eines Triphenylmethan-Farbstoffs als
 Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat aus Kristallviolett

10



15

20

0,359 g (0,88 mmol) des Farbstoffes Kristallviolett werden in 100 cm³
 Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,508 g (1,049
 mmol) Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, K[(C₂F₅)₃PF₃] in 5 cm³
 Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit
 20 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet.
 0,559 g Kristallviolett als Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat werden
 erhalten. Die Ausbeute beträgt 77,7 %.

30

Das Material wird mittels ¹H- und ¹⁹F-NMR und ³¹P Spektren analysiert.

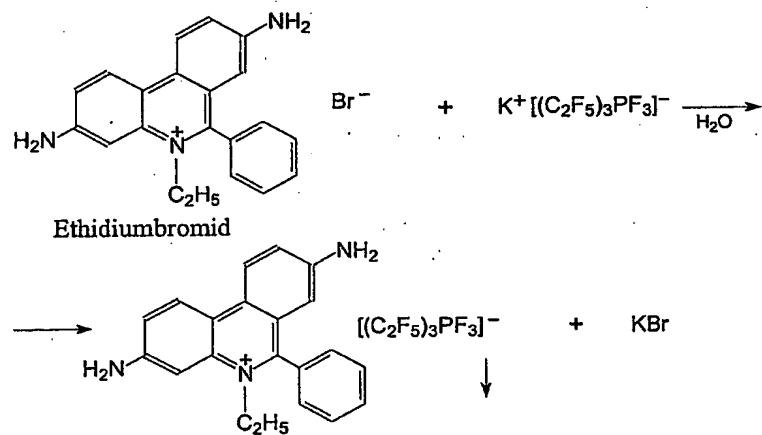
¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; Solvent: CD₃CN) : -43.55 d,m (PF), -79.58 m (CF₃), -81.28 m (2CF₃), -86.92 d,m (PF₂), -115.06 dm (CF₂) -115.57 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 889 Hz, ¹J_{P,F} = 902 Hz, ²J_{P,F} = 83 Hz, ²J_{P,F} = 98 Hz.

¹H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD₃CN) : 3.20 s (6CH₃), 6.90 d,m ; 7.30 d,m (12H; A,B), J_{H,H} = 9.3 Hz.

³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ ; Solvent: CD₃CN) : -148.6 q,m.

Beispiel 7:

Herstellung eines Chinolin-Farbstoffs als Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat aus Ethidiumbromid



0,114 g (0,289 mmol) des Farbstoffes Ethidiumbromid werden in 50 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,140 g (0,289 mmol) Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, K[(C₂F₅)₃PF₃] in 2 cm³

Wasser unter Rühren zugetropft. Die Reaktionsmischung wird mit 50 cm³ Diethylether extrahiert und das Extrakt 2 x mit 40 cm³ Wasser gewaschen und mit wasserfreiem MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird abfiltriert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. 0,207 g Ethidium als Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt

30 94,5 %.

Das Material wird mittels ^1H - und ^{19}F -NMR und ^{31}P Spektren analysiert.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; Solvent: CD_3CN) : -43.55 d,m (PF), -79.63 m (CF_3), -81.31 m (2CF_3), -87.00 d,m (PF_2), -115.02 dm (CF_2) -115.62 dm (2CF_2); $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 890$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 902$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 84$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 98$ Hz.

5

^1H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD_3CN) : 1.46 t (CH_3), 4.55 q (CH_2), 4.4 br. s (2NH_2), 6.45 d (1H), 7.30-7.83 m (8H), 8.42 d (1H), 8.50 d (1H); $^3\text{J}_{\text{H},\text{H}} = 7.2$ Hz, $\text{J}_{\text{H},\text{H}} = 2.4$ Hz, $\text{J}_{\text{H},\text{H}} = 9.3$ Hz.

10

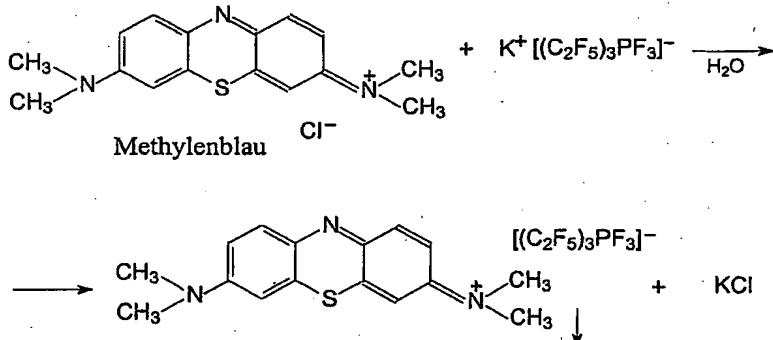
^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN) : -148.6 q,m.

Beispiel 8:

Herstellung eines Thiazin-Farbstoffs als Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat

15

aus Methylenblau



0,210 g (0,657 mmol) des Farbstoffes Methylenblau werden in 50 cm^3

25 Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,325 g (0,671 mmol) Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ in 3 cm^3 Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 20 cm^3 Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. 0,432 g Methylenblau als Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat werden

30 erhalten. Die Ausbeute beträgt 90,2 %.

Das Material wird mittels ^1H - und ^{19}F -NMR und ^{31}P Spektren analysiert.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; Solvent: CD₃CN) : -43.56 d,m (PF), -79.64 m (CF₃), -81.33 m (2CF₃), -86.98 d,m (PF₂), -115.03 dm (CF₂) -115.65 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 889 Hz, ¹J_{P,F} = 902 Hz, ²J_{P,F} = 83 Hz, ²J_{P,F} = 98 Hz.

5

¹H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD₃CN) : 3.29 s (4CH₃), 7.10 s (1H), 7.11 s (1H), 7.28 d,d (2H; A,B), 7.80 d (2H; A,B), J_{H,H} = 2.3 Hz, J_{H,H} = 9.5 Hz.

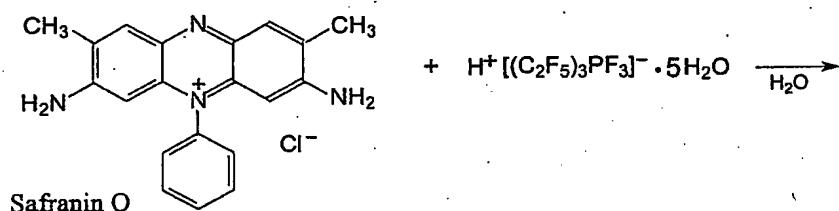
³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ ; Solvent: CD₃CN) : -148.5 q,m.

10

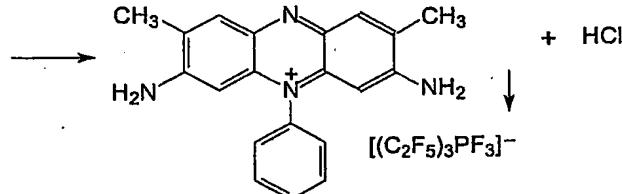
Beispiel 9:

Herstellung eines Azin-Farbstoffs als Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat aus Safranin O

15



20



25

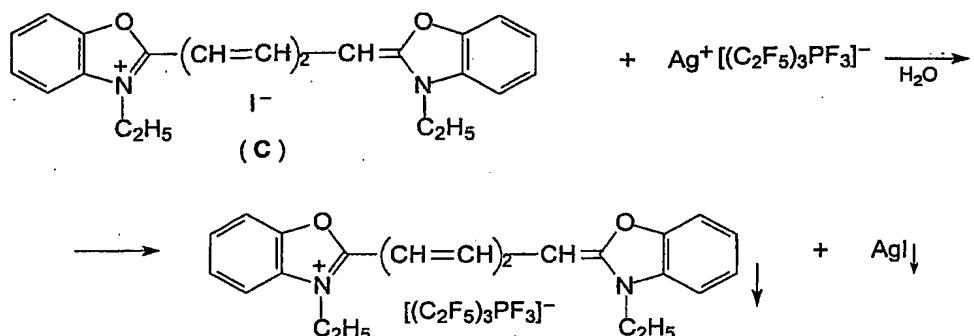
0,250 g (0,712 mmol) des Farbstoffes Safranin O werden in 50 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,390g (0,727 mmol) Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphorsäure Pentahydrat, H[(C₂F₅)₃PF₃] 5 H₂O, in 3 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 20 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. 0,490 g Safranin als Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 90,6 %.

30

Das Material wird mittels ^1H - und ^{19}F -NMR und ^{31}P Spektren analysiert und entspricht den in Beispiel 2 angegebenen Daten.

5 Beispiel 10:

Herstellung eines Carbocyanin-Farbstoffs als
Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat



0,070 g (0,130 mmol) Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphorsäure Pentahydrat, $\text{H}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ 5 H_2O , werden in 5 cm^3 Wasser mit 0,020 g (0,086 mmol) Silberoxid neutralisiert. Die resultierende Lösung wird zu einer Lösung aus 0,050 g (0,103 mmol) des Cyaninfarbstoffes (C) in 200 cm^3 Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 12 x mit 10 cm^3 Methanol gewaschen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 60°C getrocknet. 0,035 g Carbocyaninfarbstoff als Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 42,2 %.

25 Das Material wird mittels ^1H - und ^{19}F -NMR und ^{31}P Spektren analysiert.

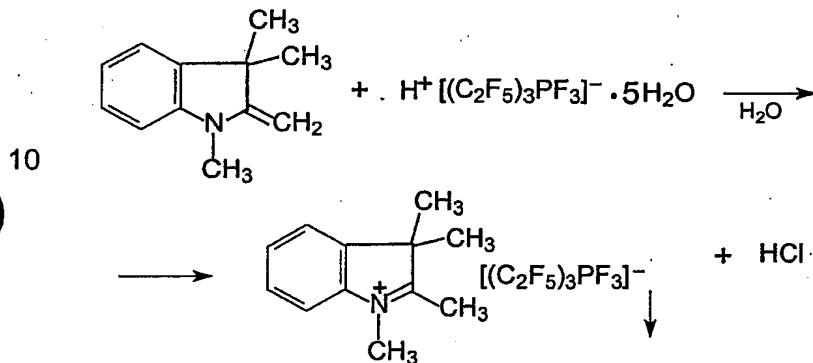
^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; Solvent: CD_3CN) : -43.55 d,m (PF), -79.61 m (CF_3), -81.30 m (2CF_3), -86.98 d,m (PF_2), -115.01 dm (CF_2) -115.61 dm (2CF_2); $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 890$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 902$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 85$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 98$ Hz.

^1H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD_3CN) : 1.40 t (2CH_3), 4.11 q (2CH_2), 5.78 d (2H), 6.34 t (1H), 7.29-7.55 m (8H), 7.80 t (1H); $^3\text{J}_{\text{H},\text{H}} = 7.2$ Hz, $\text{J}_{\text{H},\text{H}} = 13.0$ Hz.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN) : -148.6 q,m.

Beispiel 11:

5 Herstellung von 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium
Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat



15 4,00 g (7,46 mmol) Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphorsäure Pentahydrat, $\text{H}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, werden in 15 cm^3 Wasser gelöst. Zu der Lösung werden 1,175 g (6,78 mmol) 2-Methylen-1,3,3-trimethyl-indolin (Fischer-Base) unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 10 cm^3 Wasser gewaschen. Der Rückstand wird 8 Stunden im Vakuum bei
20 1,3 Pa und Raumtemperatur getrocknet. 4,16 g 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 99 %. Der Schmelzpunkt nach Kristallisation aus Ethanol beträgt 81°C.

25 Das Material wird mittels ^1H - und ^{19}F -NMR und ^{31}P Spektren analysiert.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; Solvent: CD_3CN) : -43.51 d,m (PF), -79.54 m (CF_3), -81.23 m (2CF_3), -86.90 d,m (PF_2), -114.88 dm (CF_2) -115.49 dm (2CF_2); $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 889$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 901$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 87$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 98$ Hz.

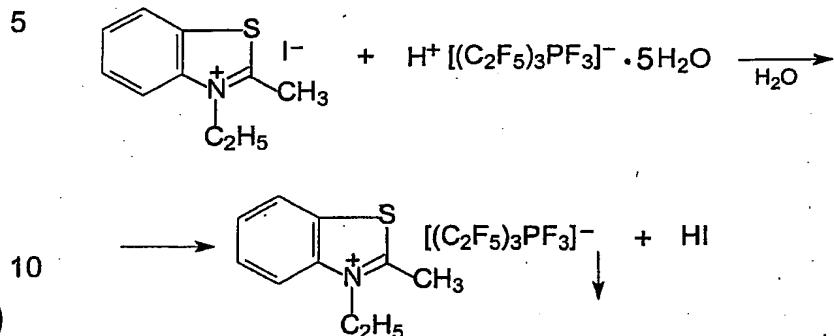
^1H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD_3CN) : 1.55 s (2CH_3), 2.69 q (CH_3),

30 2.69 q (CH_3), 7.61-7-76 m (4H); $\text{J}_{\text{H},\text{H}} = 0.7$ Hz.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN) : -148.3 q,m.

Beispiel 12:

Herstellung von 3-Ethyl-2-methyl-benzthiazolium
Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat



4,39 g (8,19 mmol) Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphorsäure Pentahydrat, $\text{H}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, werden in 30 cm^3 Wasser gelöst. Zu der Lösung werden 2,5 g (8,19 mmol) 3-Ethyl-2-methyl-benzthiazolium iodid unter Röhren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 10 cm^3 Wasser gewaschen. Der Rückstand wird 8 Stunden im Vakuum bei 1,3 Pa und 60°C getrocknet. 5,03 g 3-Ethyl-2-methyl-benzthiazolium Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 98,4 %. Der Schmelzpunkt nach Kristallisation aus Ethanol beträgt $62\text{-}63^\circ\text{C}$.

Das Material wird mittels ^1H - und ^{19}F -NMR und ^{31}P Spektren analysiert.

15

20

25

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; Solvent: CD_3CN) : -43.56 d,m (PF_2), -79.68 m (CF_3), -81.37 m (2CF_3), -86.94 d,m (PF_2), -114.99 dm (CF_2), -115.63 dm (2CF_2); $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 888\text{ Hz}$, $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 903\text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 83\text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 98\text{ Hz}$.

^1H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD_3CN) : 1.54 t (CH_3), 3.09 s (CH_3), 4.67 q (CH_2), 7.79 t (1H), 7.89 t (1H), 8.10 d (1H), 8.22 d (1H); $^3\text{J}_{\text{H},\text{H}} = 8.0\text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{H},\text{H}} = 7.3\text{ Hz}$.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN) : -148.0 q,m.

Ein besonders bevorzugtes Ringsystem ist Benzothiazol.

Das Ringsystem, dargestellt durch



5

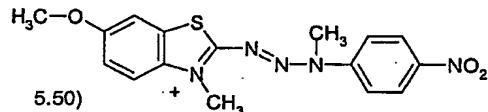
bedeutet einen ungesättigten mono- oder bicyclischen Carbocyclus mit 5 bis 14 Ringgliedern, der ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann, vorzugsweise Aryl.

R ist in Formel V-5 bevorzugt Alkyl.

10

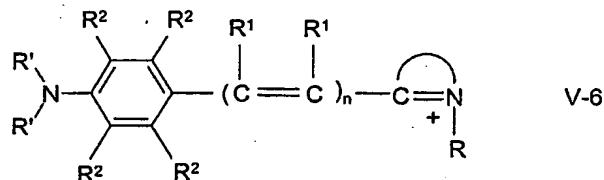
Ein besonders bevorzugtes Kation CAT^+ aus der Gruppe der Triazacarbocyaninfarbstoffe ist:

15



Bevorzugte Kationen von Hemicyaninfarbstoffen können durch die Formel V-6

20



25

beschrieben werden, wobei

n 1, 2, 3, 4 oder 5,

R' jeweils unabhängig voneinander H oder Alkyl,

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl,

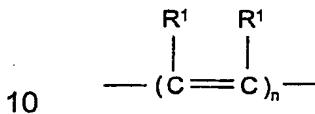
30

R^2 jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, NO_2 , NH_2 , $NHAlkyl$ oder $N(Alkyl)_2$

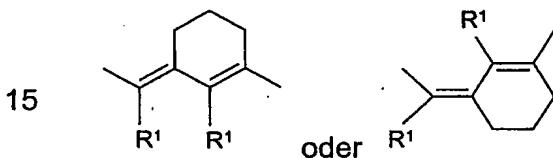
und

R^1 jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OArlyl, SAlkyl, SAryl, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Arlyl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHCOAlkyl oder NHCOArlyl bedeutet.

5 Die jeweiligen Radikale R, R^1 und/oder R^2 können jeweils miteinander oder mit einem Substituenten des Ringsystems mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein. Für den Auszug der Formel

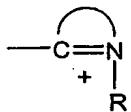


mit $n=2$ bedeutet das, dass sich ein Cyclohexen in der Verbindung befinden kann, wie beispielsweise



wobei das Cyclohexen gegebenenfalls weiter durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

20 Das Ringsystem, dargestellt durch



25 bedeutet einen ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

30 Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Pyridin, Chinolin, Thiazol, Pyrrol, Imidazol oder Oxazol, die weiterhin an ein Phenyl kondensiert sein können.

Der Ringschluss kann nicht nur zwischen Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff bestehen, sondern auch zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden Kohlenstoff-Atomen oder den R¹-Resten erfolgen, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen.

5

Besonders bevorzugte Ringsysteme sind 3,3-Dimethyl-3H-indol, Benzothiazol, Benzoxazol, Pyridin oder Chinolin, die gegebenenfalls weiter durch Z substituiert sein können. Z ist hierbei besonders bevorzugt Alkyl.

10

n ist bevorzugt 1, 2 oder 3.

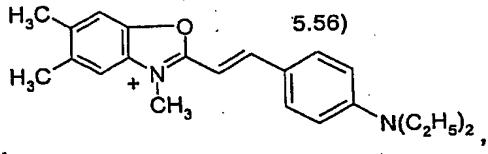
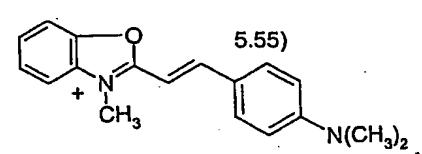
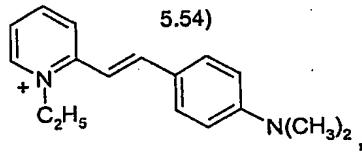
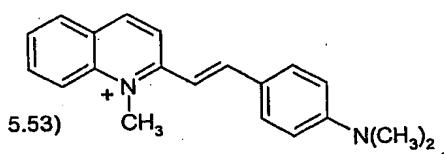
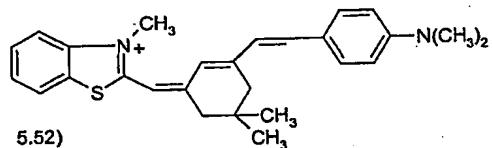
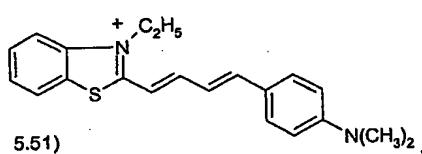
R¹ in Formel V-6 ist bevorzugt Wasserstoff.

R² ist bevorzugt Wasserstoff oder Alkyl.

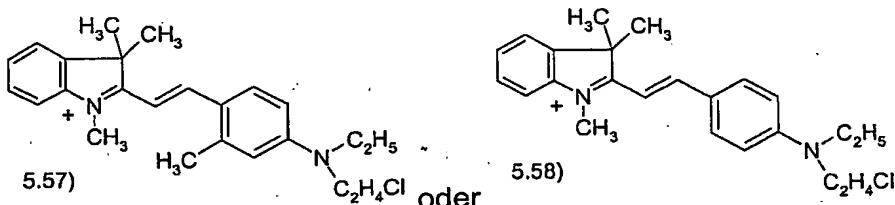
R in Formel V-6 ist bevorzugt Alkyl.

15

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Hemicyaninfarbstoffe sind:



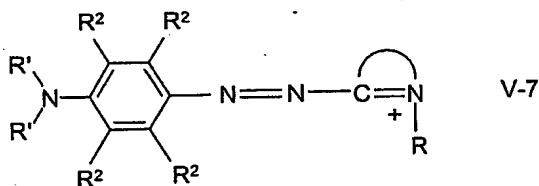
30



5

Bevorzugte Kationen von Diazahemicyaninfarbstoffen können durch die
Formel V-7

10



beschrieben werden, wobei

15 R' jeweils unabhängig voneinander H oder Alkyl,

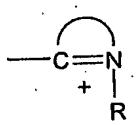
R jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder
Heteroaryl und

20 R^2 jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, NO_2 , NH_2 , $NHAlkyl$ oder
 $N(Alkyl)_2$ bedeutet.

25 Die jeweiligen Radikale R , R' und/oder R^2 können jeweils miteinander oder
mit einem Substituenten des Ringsystems mittels Einfach- oder
Doppelbindungen verbunden sein.

Das Ringsystem, dargestellt durch

25



30

bedeutet einen ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit
5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-
Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach
durch Z , wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Pyridin, Chinolin, Thiazol, Pyrrol, Imidazol oder Oxazol, die weiterhin an ein Phenyl kondensiert sein können.

Der Ringschluss kann nicht nur zwischen Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff bestehen, sondern auch zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden Kohlenstoff-Atomen oder den R¹-Resten erfolgen, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen.

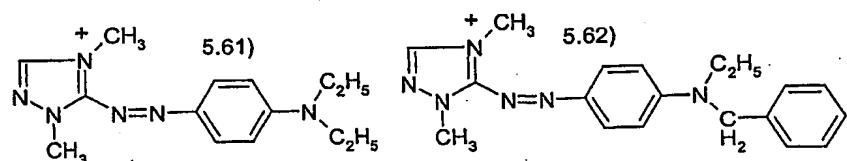
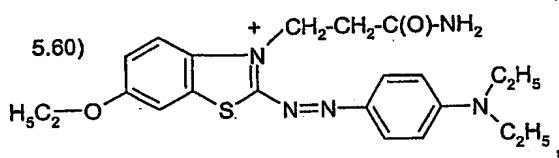
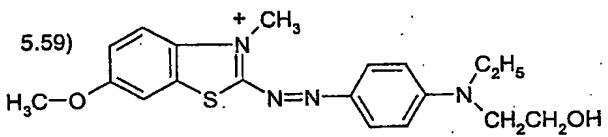
Besonders bevorzugte Ringsysteme sind Thiazol, Benzothiazol, Imidazol, Pyridin, Indazol oder 1,2,4-Triazol, die gegebenenfalls weiter durch Z substituiert sein können. Z ist hierbei besonders bevorzugt Alkyl.

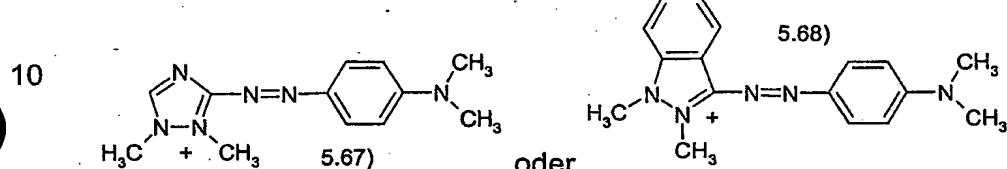
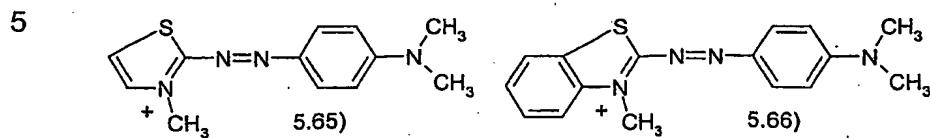
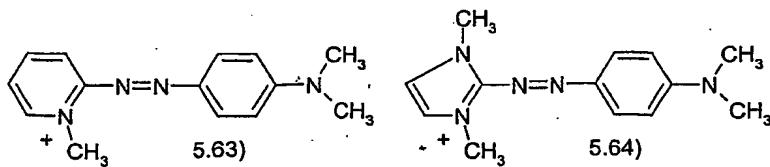
R² ist bevorzugt Wasserstoff.

R ist jeweils unabhängig in Formel V-7 bevorzugt Alkyl oder durch CONH₂ substituiertes Alkyl.

15

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Diazahemicyaninfarbstoffe sind:

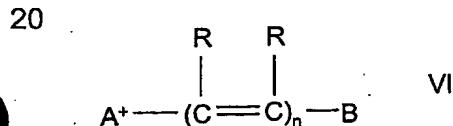




Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt,

15 wobei FAP⁺ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Styrylfarbstoffs ist.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel VI

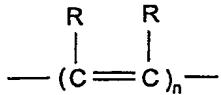


beschrieben werden, worin A⁺ ein positiv geladener heterocyclischer Rest, wie zuvor bei Heteroaryl definiert, ist, der teilweise gesättigt sein kann, und B 25 ein carbo- oder heterocyclischer Rest bedeutet, wobei jeweils eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten sind,

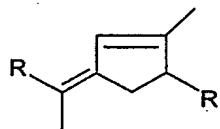
n 1, 2 oder 3 und

30 R jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, Br oder Alkyl bedeutet, wobei nebeneinanderstehende R gegebenenfalls einen ungesättigten mono- oder bicyclischen Rest bilden können.

Für den Auszug der Formel



5 mit $n=2$ bedeutet das, dass sich ein Cyclopenten in der Verbindung befinden kann, wie beispielsweise



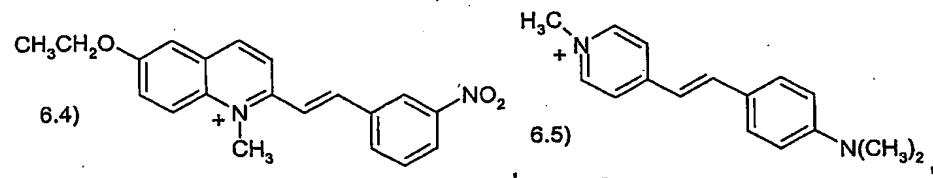
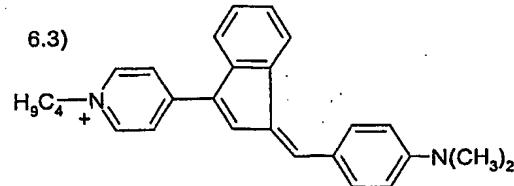
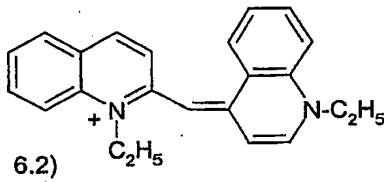
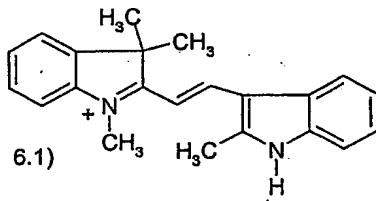
10 wobei das Cyclopenten gegebenenfalls weiter durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

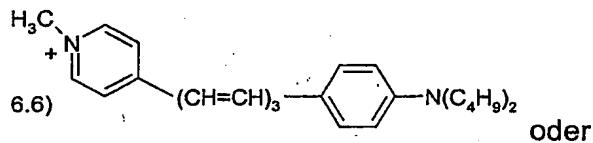
Hemicyaninfarbstoffe, wie zuvor definiert, sind ausgeschlossen.

R bedeutet bevorzugt H.

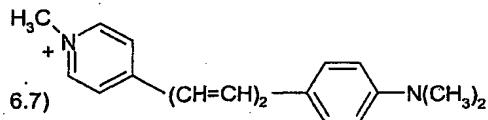
15

Bevorzugte Kationen CAT^+ aus der Gruppe der Styrylfarbstoffe sind:





oder



10 Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAP⁺ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines kationischen Azofarbstoffs ist.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel VII

15 R'—N=N—R" VII

beschrieben werden,

worin R' und R" jeweils unabhängig voneinander Aryl oder Heteroaryl ist, wie zuvor definiert, und einer der beiden aromatischen Kerne positiv geladen ist.

20

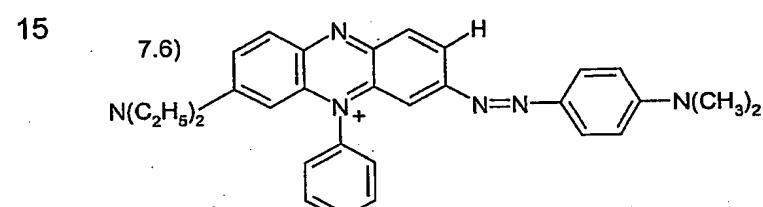
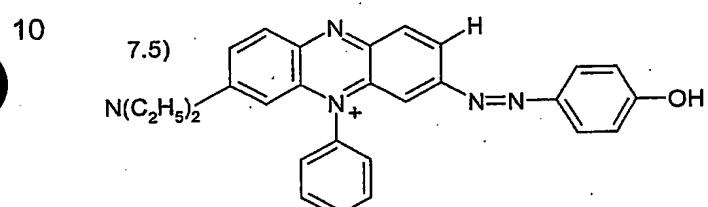
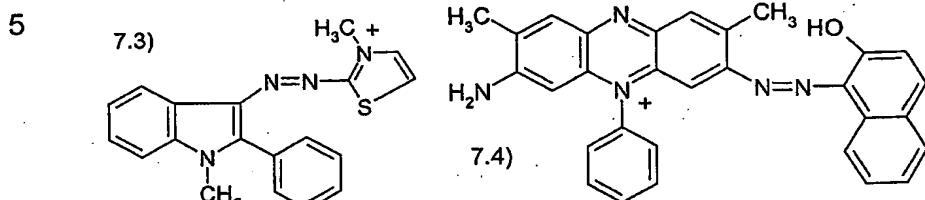
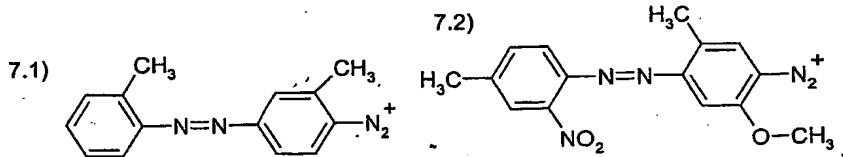
Enthält das Farbstoffmolekül 2 Azogruppen, so entsteht ein Bisazofarbstoff, bei 3 Azogruppen ein Triazofarbstoff.

Diazahemicyaninfarbstoffe sind hierbei ausgeschlossen.

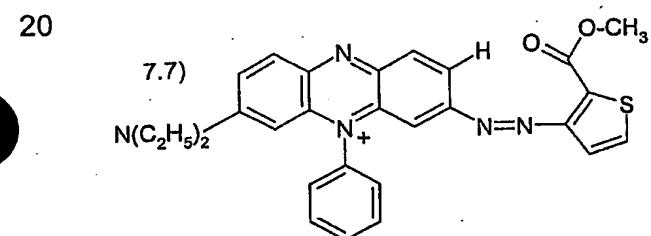
25 R' ist besonders bevorzugt durch N₂⁺-substituiertes Phenyl, wobei der Phenylring weiter durch Alkyl oder OAlkyl substituiert sein kann, Thiazolyl oder Phenazinyl.

R ist besonders bevorzugt Aryl oder Thienyl.

30 Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Azofarbstoffe sind:



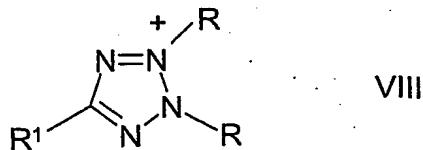
oder



25

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAP⁻ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Tetrazoliumfarbstoffs ist.

30 Bevorzugte Kationen können durch die Formel VIII



5 beschrieben werden,

worin

R jeweils unabhängig voneinander Aryl oder Heteroaryl und

10 R^1 Wasserstoff, Alkyl; Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl-Aryl, Alkenyl, Cycloalkenyl, OH, SH, OAlkyl, SAalkyl, SO₂-Alkyl, SO₂-Aryl, COOH, COOAlkyl, COOArlyl, C(O)-Aryl, C(O)-Alkyl, C(O)-Heteroaryl, C(O)NHAalkyl, C(O)NHAryl, C(O)N(Alkyl)(Aryl), C(O)N(Alkyl)₂, NH₂, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, NHArlyl, N=NOH, N=NOAlkyl, N=N-Aryl, NHCOAlkyl, NHCOArlyl, NHSO₂Alkyl, NHSO₂Aryl, P(Phenyl)₃, CN, F, Cl oder Br bedeutet.

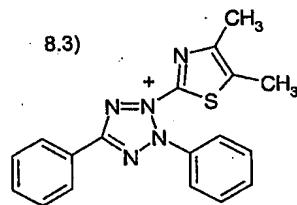
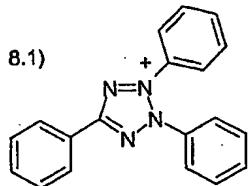
15

Besonders bevorzugt ist R^1 Phenyl und R jeweils unabhängig voneinander Aryl oder Heteroaryl.

20 Nebenstehende Substituenten R oder R^1 können miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Tetrazoliumfarbstoffe sind:

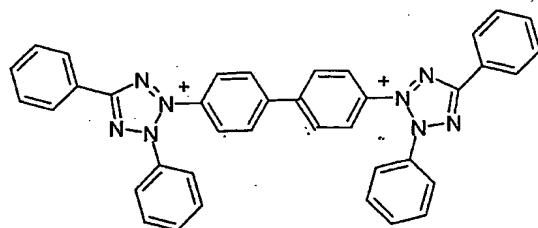
25



30

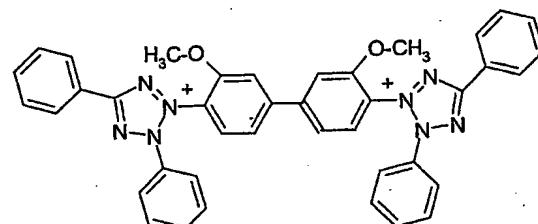
8.4)

5



8.5)

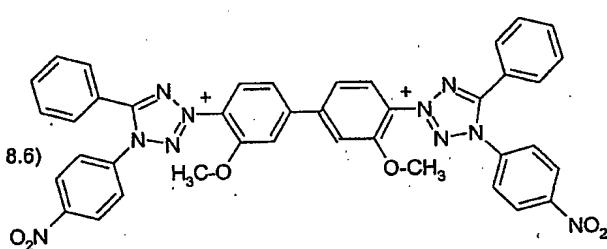
10



oder

15

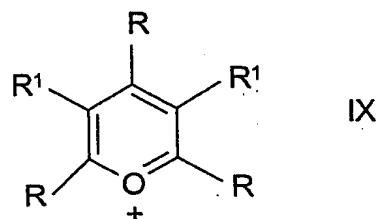
8.6)



Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt,
 20 wobei FAP⁻ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt
 beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines
 Pyryliumfarbstoffs ist.

Bevorzugte Pyrylium-Kationen können durch die Formel IX

25



30

beschrieben werden, worin

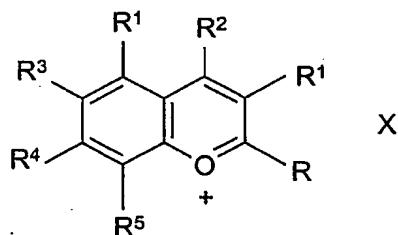
R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OH, OAlkyl, NH₂, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, COOH, COOAlkyl, Cl oder Br und

R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl-Aryl, Alkenyl, OH, OAlkyl, COOAlkyl, COOArlyl, OC(O)-Aryl, OC(O)-Alkyl, C(O)-H, CONH₂, C(O)NHAlkyl, C(O)NHArlyl, C(O)Arlyl, C(O)Alkyl, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, NHCOAlkyl, NHCOCF₃, NHCOArlyl, NHCOOAlkyl, NO₂, Cl oder Br bedeutet.

Besonders bevorzugt ist R Phenyl.

10 Nebenstehende Substituenten R oder R¹ können miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

15 Eine bevorzugte Gruppe von Kationen der Formel IX sind Kationen, wobei R und R¹ einen ankondensierten Phenylring bilden, sogenannte Benzopyryliumsalze der Formel X



worin

R Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OH, OAlkyl, NH₂, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, COOH, COOAlkyl, Cl oder Br,

25 R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OH, OAlkyl, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, NHCOArlyl, NHCOOAlkyl, Cl oder Br,

R² Wasserstoff, Alkyl, CH₂-Cl, Cycloalkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Alkinyl, OH, OAlkyl, SAlkyl, COOAlkyl, COOArlyl,

30 C(O)H, C(O)Arlyl, C(O)Alkyl, C(O)Alkenyl, NH₂, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, NHArlyl, Cl oder Br,

R^3 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkenyl, OH, OAlkyl, C(O)Alkyl, C(O)Alkenyl, CN, C(O)Aryl, OC(O)Alkyl, OC(O)Aryl, NHCOAlkyl, NHCOCF₃, NO₂, F, Cl, Br oder I,

5 R^4 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, OH, OAlkyl, NH₂, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, NHArlyl, OC(O)Alkyl, OC(O)Aryl, CN, NO₂, Cl, Br oder I und

R^5 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, NHCOAlkyl, NHCOCF₃, OH, OAlkyl, CN, NO₂, Cl oder Br

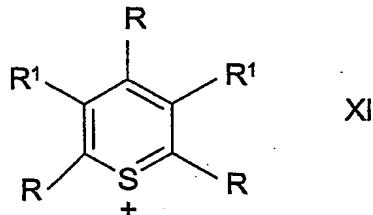
10 bedeuten.

In Formel X ist R besonders bevorzugt Aryl, R² besonders bevorzugt Alkyl und R¹, R³ bis R⁵ besonders bevorzugt H.

15 Nebenstehende Substituenten R, R¹, R², R³, R⁴ oder R⁵ können miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

20 Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAP⁺ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Thiopyryliumfarbstoffs ist.

Bevorzugte Thiopyrylium-Kationen können durch die Formel XI



beschrieben werden, worin

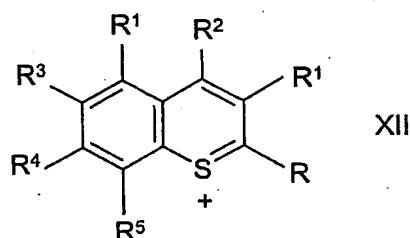
30 R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, Alkenyl, Alkinyl, Heteroaryl, OH, OAlkyl, SAlkyl, SeAlkyl, NH₂, NHAlkyl,

N(Alkyl)₂, NHArlyl, N(Alkyl)(Aryl), N(Aryl)₂, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, COOH, COOAlkyl, CONH₂, CONHAlkyl, CON(Alkyl)₂, CN, Cl oder Br und R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl-Aryl, Alkenyl, OH, OAlkyl, SAlkyl, COOH, COOAlkyl, COOArlyl, OC(O)-Aryl, OC(O)-Alkyl, CONH₂, CONHAlkyl, CONHArlyl, C(S)Alkyl, C(O)Aryl, C(O)Alkyl, NH₂, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, NHArlyl, CN, Cl, Br oder I bedeutet.

Besonders bevorzugt ist R jeweils unabhängig voneinander Phenyl oder Wasserstoff und R¹ Wasserstoff.

10 Nebenstehende Substituenten R oder R¹ können miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Eine bevorzugte Gruppe von Kationen der Formel XI sind Kationen, wobei R und R¹ einen ankondensierten Phenylring bilden, sogenannte Benzothiopyryliumsalze der Formel XII



20 worin

R Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkenyl, OAlkyl, SAlkyl, NH₂, NHAlkyl, NHeteroaryl, N(Alkyl)₂, COOH, COOAlkyl, Cl, Br oder I,

25 R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, OH, OAlkyl, SAlkyl, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, Cl oder Br,

R² Wasserstoff, Alkyl, CH₂-Cl, Cycloalkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Cycloalkenyl, OH, OAlkyl, SAlkyl, COOH, COOAlkyl, COOArlyl, OC(O)Alkyl, NH₂, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, NHArlyl, CN, F, Cl oder Br,

30 R³ Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, OH, OAlkyl, CN, NO₂, F, Cl, Br oder I,

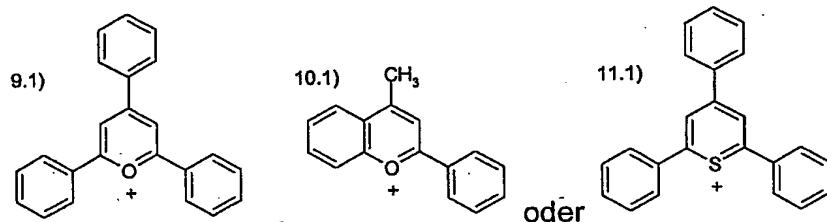
R^4 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, OAlkyl, NH₂, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, CN, F, Cl, Br oder I und

R^5 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, OH, OAlkyl, CN, F, Cl oder Br
bedeuten.

5 Nebenstehende Substituenten R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 oder R^5 können miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

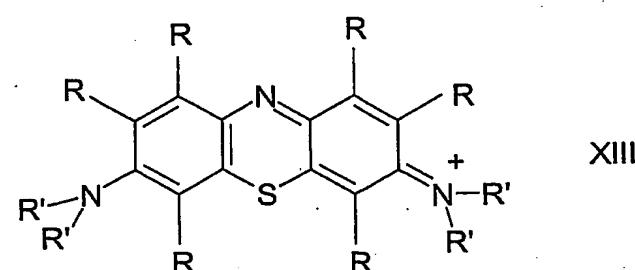
In Formel XII ist R besonders bevorzugt Aryl.

10 Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Pyrylium- Benzopyrylium- und Thiopyryliumfarbstoffe sind:



20 Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAP⁺ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Thiazinfarbstoffs ist.

25 Bevorzugte Kationen können durch die Formel XIII



beschrieben werden, worin

R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, OAlkyl oder NO₂, und
 R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, teilweise durch Hydroxy
 substituiertes Alkyl, teilweise durch Br oder COOH substituiertes Alkyl,
 C(O)Alkyl, COOH oder COOAlkyl

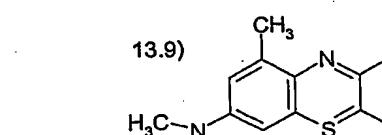
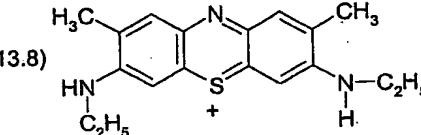
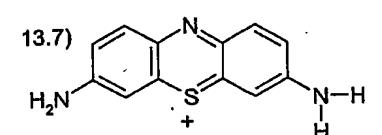
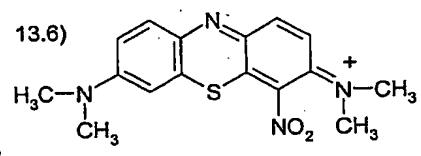
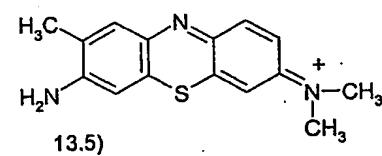
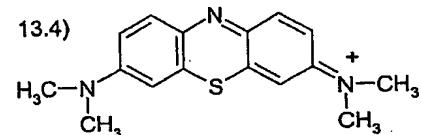
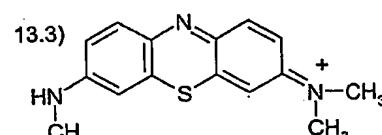
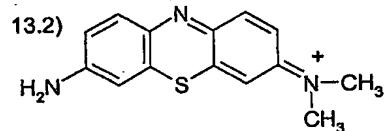
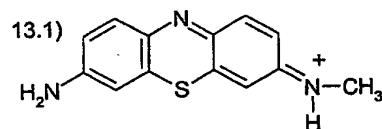
5

bedeutet.

R ist besonders bevorzugt H oder Alkyl. R' ist besonders bevorzugt H oder
 Alkyl.

10

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Thiazinfarbstoffe
 sind:

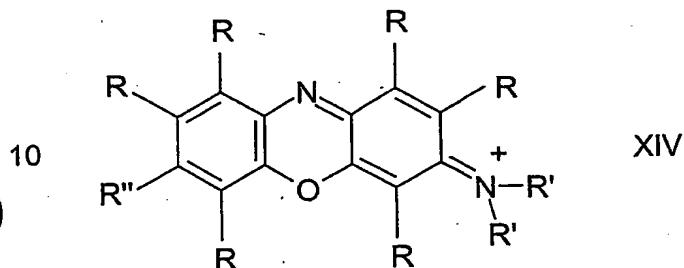


30 oder

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAP⁺ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Oxazinfarbstoffs ist.

5

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XIV



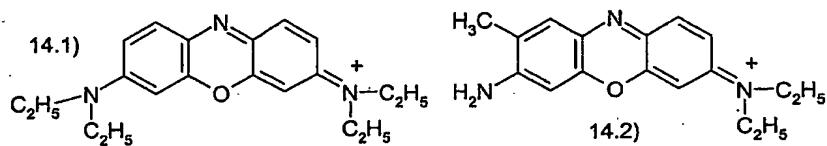
beschrieben werden, worin

15 R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, OH, OAlkyl, COOH, COOAlkyl, CONH₂, CONHAlkyl, CON(Alkyl)₂, NH₂, NHAlkyl oder N(Alkyl)₂, R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl oder teilweise durch CONH₂, CONHAlkyl, C(O)N(Alkyl)₂, COOH oder COOHeteroaryl substituiertes Alkyl und

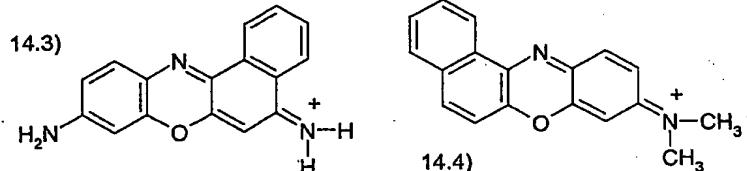
20 R" Wasserstoff, Alkyl, NH₂, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, NHArlyl, NHHeteroaryl, SAryl, SO₂-Aryl, S-C(O)-Alkyl, SC(N)NH₂, oder teilweise durch CONH₂, CONHAlkyl, CON(Alkyl)₂, COOH oder COOHeteroaryl substituiertes Alkyl bedeutet.

25 R ist besonders bevorzugt H, Alkyl, OH oder COOH, wobei nebeneinanderstehende Substituenten R auch gemeinsam einen ankondensierten Phenylring bilden können. R' ist besonders bevorzugt H oder Alkyl. R" ist bevorzugt H, NH₂, NHAlkyl, N(Alkyl)₂ oder OH.

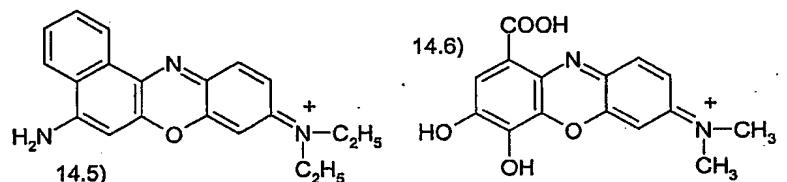
30 Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Oxazinfarbstoffe sind:



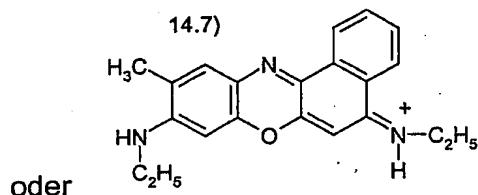
5



10



15



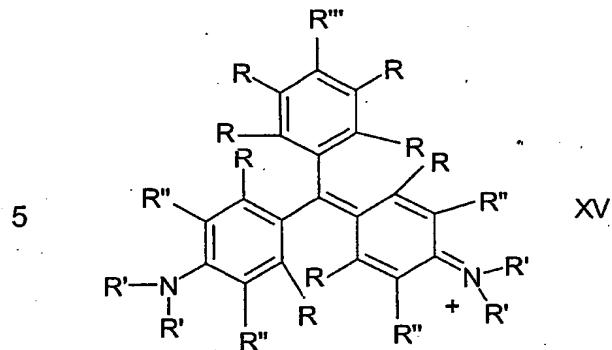
20

Erfnungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAP⁺ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Triarylmethanfarbstoffs ist.

25

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XV

30



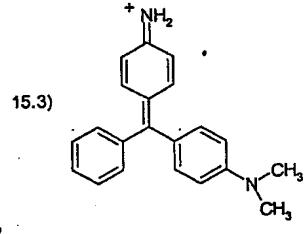
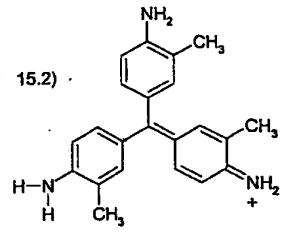
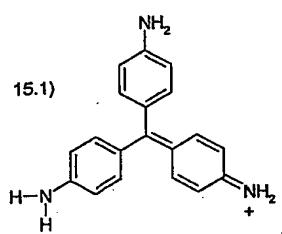
beschrieben werden, worin

10 R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, COOH, Cl oder F,
 R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, teilweise durch OH
 substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl oder C(O)Alkyl,
 R'' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, NH₂, NHAlkyl, N(Alkyl)₂,
 15 NHArlyl, N(Alkyl)(Arlyl), OH, OAlkyl, COOH, COOAlkyl, SO₂-Alkyl, CN, NO₂,
 F, Cl, Br oder I und
 R''' Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, NH₂, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, NHArlyl,
 N(Alkyl)(Arlyl), OH, OAlkyl, COOH, COOAlkyl, COO-Heteroaryl, CONHAlkyl,
 SO₂-Alkyl, SO₂H, SO₃H, SO₃Alkyl, CN, NO₂, F, Cl, Br, I, N₃ oder NCS

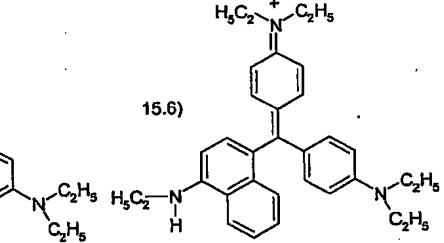
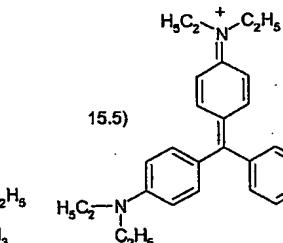
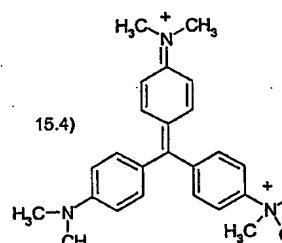
20 bedeutet.
 R ist besonders bevorzugt H oder Alkyl, wobei nebeneinanderstehende
 Substituenten R und R'' auch gemeinsam einen ankondensierten Phenylring
 bilden können. R' ist besonders bevorzugt H oder Alkyl.

25 Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der
 Triarylmethanfarbstoffe sind:

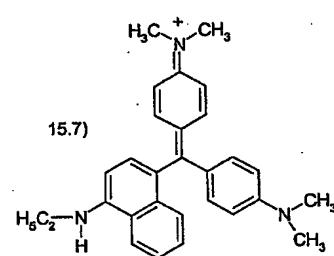
5



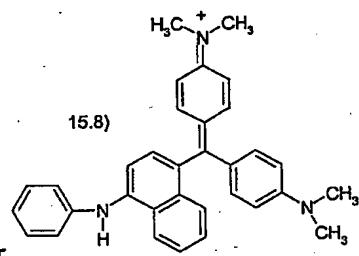
10



15



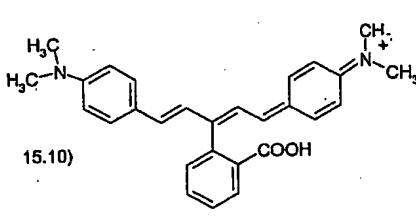
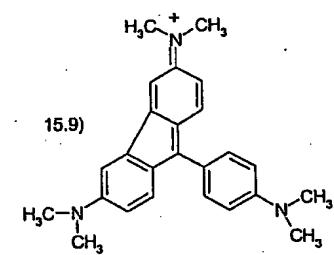
oder



20

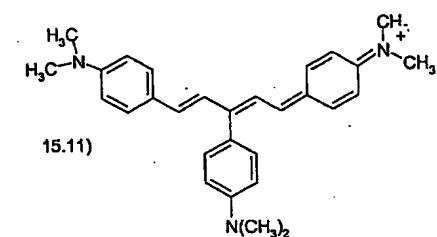
Weitere bevorzugte Kationen von Triarylmethanfarbstoffen sind

25



oder

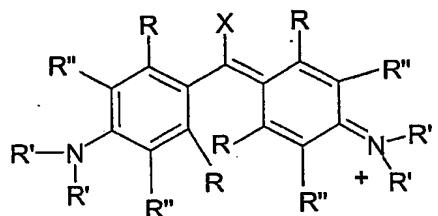
30



Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAP⁺ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines

5 Diarylmethanfarbstoffs ist.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XVI



beschrieben werden, worin

15 R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl oder COOH,

R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, teilweise durch OH substituiertes Alkyl, Alkyl-Aryl oder Aryl,

R'' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, NH₂, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, NHArlyl, N(Alkyl)(Arlyl), OH, OAlkyl, COOH, CN, F, Cl oder Br und

20 X Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Heteroaryl, SAlkyl, OH, OAlkyl, CN, F, Cl oder Br

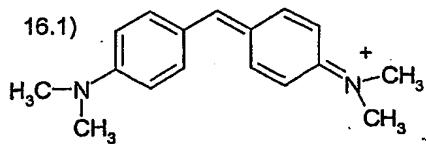
bedeutet.

R ist besonders bevorzugt H. R' ist besonders bevorzugt Alkyl. R'' ist

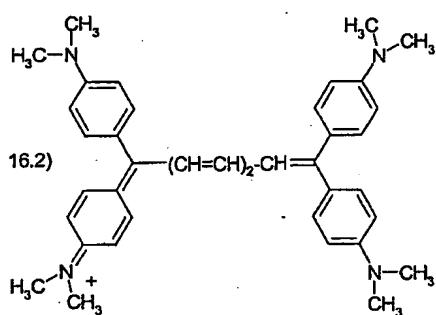
25 besonders bevorzugt H.

X ist besonders bevorzugt H oder Alkenyl, wobei die Alkenylkette das Bindeglied zu einem zweiten Diarylmethanfarbstoff darstellen kann.

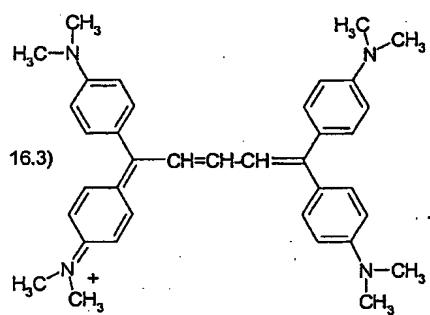
30 Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Diarylmethanfarbstoffe sind:



5



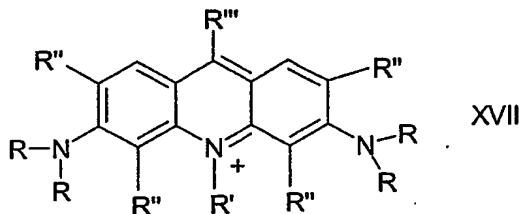
10



Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAP⁺ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Acridinfarbstoffs ist.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XVII

20



beschrieben werden, worin

25

R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkyl-Aryl, C(O)CH₂Cl oder C(O)Alkyl bedeutet,

NRR in Formel XVII auch N=N-Aryl bedeuten kann,

R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl-Aryl oder teilweise durch COOH oder CONHArly substituiertes Alkyl,

30

R" jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, NHCOAlkyl oder NHCOAryl und

R''' Wasserstoff, Alkyl, Alkyl-Aryl, Aryl, Heteroaryl, SAlkyl, oder CN

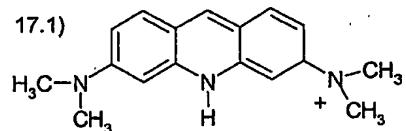
bedeutet.

R ist besonders bevorzugt H oder Alkyl. R' ist besonders bevorzugt H oder Alkyl. R" ist besonders bevorzugt H.

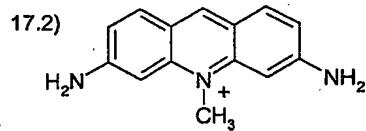
R''' ist besonders bevorzugt H.

10

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Acridinfarbstoffe sind:



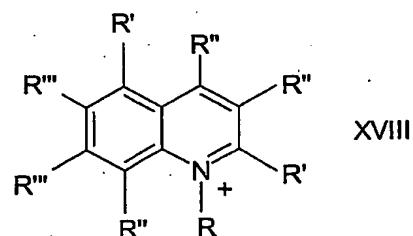
oder



15

Erfnungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAP⁺ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Chinolinfarbstoffs ist.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XVIII



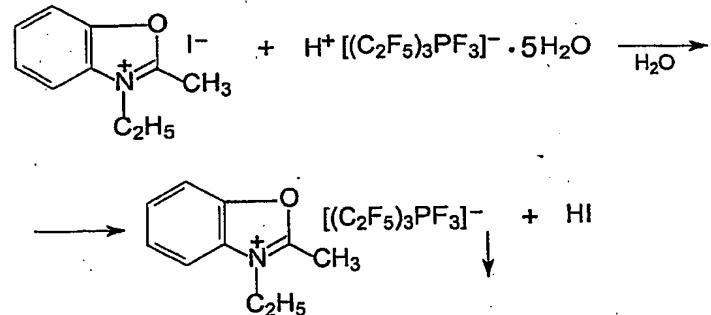
30 beschrieben werden, worin

R jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkyl-Aryl, CH₂COOH oder CH₂COAlkyl,

Beispiel 13:

Herstellung von 3-Ethyl-2-methyl-benzoxazolium
Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat

5



10

4,63 g (8,64 mmol) Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphorsäure Pentahydrat, $\text{H}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, werden in 30 cm^3 Wasser gelöst. Zu der Lösung werden 2,5 g (8,64 mmol) 3-Ethyl-2-methyl-benzoxazolium iodid unter

15 Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 10 cm^3

Wasser gewaschen. Der Rückstand wird 8 Stunden im Vakuum bei 1,3 Pa und 60°C getrocknet. 4,49 g 3-Ethyl-2-methyl-benzoxazolium

20 Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 85,6 %. Der Schmelzpunkt nach Kristallisation aus Ethanol beträgt $71\text{-}72^\circ\text{C}$.

20

Das Material wird mittels ^1H - und ^{19}F -NMR und ^{31}P Spektren analysiert.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; Solvent: CD_3CN) : -43.56 d,m (PF_3), -79.68 m (CF_3), -81.40 m (2CF_3), -86.94 d,m (PF_2), -114.99 dm (CF_2) -115.64 dm (2CF_2); $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 891 \text{ Hz}$, $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 903 \text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 83 \text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 98 \text{ Hz}$.

25

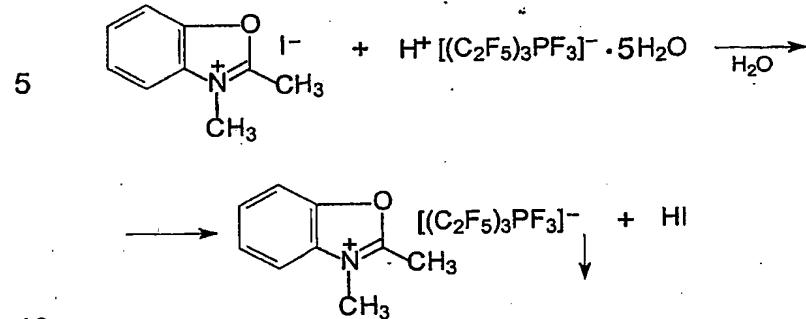
^1H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD_3CN) : 1.54 t (CH_3), 3.00 s (CH_3), 4.50 q (CH_2), 7.73-7.81 m (2H), 7.88-7.96 m (2H); $^3\text{J}_{\text{H},\text{H}} = 7.4 \text{ Hz}$.

30

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN) : -148.0 q,m.

Beispiel 14:

Herstellung von 2,3-dimethyl-benzoxazolium
Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat



9,37 g (17,48 mmol) Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphorsäure Pentahydrat, $\text{H}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, werden in 15 cm^3 Wasser gelöst. Zu der Lösung werden 4,81 g (17,48 mmol) 2,3-Dimethyl-benzoxazolium iodid in 50 cm^3 Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 15 10 cm^3 Wasser gewaschen. Der Rückstand wird 8 Stunden im Vakuum bei 1,3 Pa und 70°C getrocknet. 10,12 g 2,2-Dimethyl-benzoxazolium Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 85,6 %. Der Schmelzpunkt nach Kristallisation aus Ethanol beträgt $94\text{-}95^\circ\text{C}$.

Das Material wird mittels ^1H - und ^{19}F -NMR und ^{31}P Spektren analysiert.

20 ^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; Solvent: CD_3CN) : -43.59 d,m (PF), -79.69 m (CF_3), -81.38 m (2CF_3), -86.96 d,m (PF_2), -115.01 dm (CF_2) -115.65 dm (2CF_2); $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 890 \text{ Hz}$, $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 909 \text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 81 \text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 99 \text{ Hz}$.

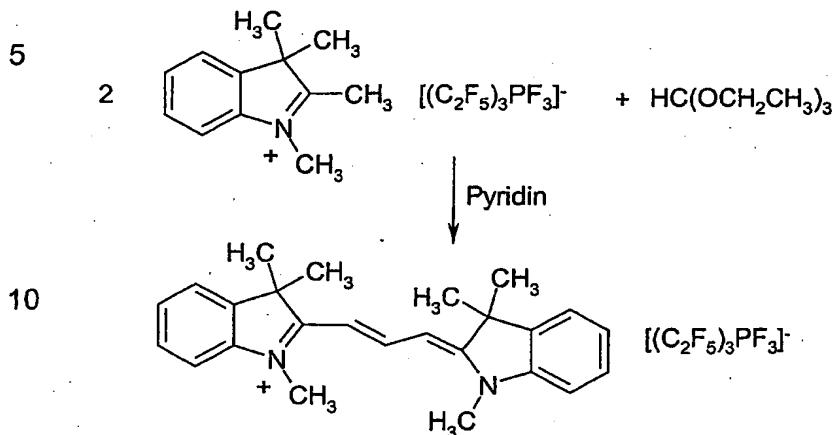
25 ^1H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD_3CN) : 2.99 s (CH_3), 4.01 s (CH_3), 7.74-7.81 m (2H), 7.84-7.94 m (2H).

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN) : -148.1 q,m.

30

Beispiel 15:

Herstellung von 2-[3-(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-ylidene)propenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium
Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat



Zu einer Lösung von 0,194 g (1,31 mmol) Triethylorthoformiat in 15 cm³

15 Pyridin werden 1,642 g (2,65 mmol) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium
tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat zugegeben. Die Reaktionsmischung wird
für 13 h erhitzt und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert. Der
Rückstand wird in 15 cm³ Ethanol aufgenommen und mit 0,11 g NaOH in 50
cm³ Ethanol versetzt. Nach Abdestillieren des Ethanols wird der Rückstand
20 mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase 3 x mit 100 cm³
Wasser gewaschen und getrocknet. Dichlormethan wird abdestilliert und der
Rückstand wird im Vakuum bei 60°C getrocknet. 0,79 g 2-[3-(1,3-Dihydro-
1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-ylidene)propenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium
Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat wird erhalten. Die Ausbeute beträgt 74,3
25 %.

Das Material wird mittels ¹H- und ¹⁹F-NMR und ³¹P Spektren analysiert.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl_3F ; Solvent: CD_3CN) : -43.50 d,m (PF), -79.68 m
(CF_3), -81.37 m ($2CF_3$), -86.95 d,m (PF_2), -115.05 dm (CF_2) -115.68 dm
($2CF_2$); $^1J_{P,F} = 888$ Hz, $^1J_{P,F} = 906$ Hz, $^2J_{P,F} = 85$ Hz, $^2J_{P,F} = 98$ Hz.

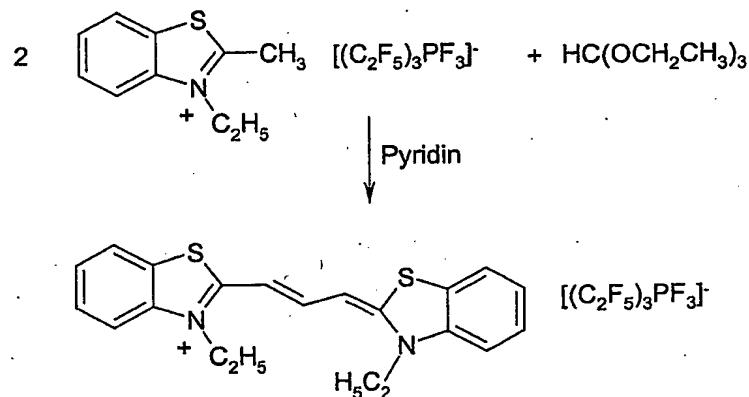
¹H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD₃CN) : 1.71 s (4CH₃), 3.57 s (2CH₃), 6.27 d (2H), 7.28 d,d,d (4H), 7.43 t,d (2H), 7.50 d (2H), 8.46 t (1H); ³J_{H,H} = 13.5 Hz, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ⁵J_{H,H} = 1.0 Hz.

5

³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ ; Solvent: CD₃CN) : -148.0 q,m.

Beispiel 16:

Herstellung von 3-Ethyl-2-[3-(3-ethyl-3H-benzothiazol-2-yliden)-propenyl]-benzothiazolium Tris(pentafluorethyl)-trifluorphosphat



Analog zu Beispiel 15 werden 0.28 g (1.89 mmol) Triethylorthoformiat mit 2.35 g (3.77 mmol) 1-Ethyl-2-methyl-benzothiazolium-tris(pentafluorethyl)-trifluorphosphat in Pyridin umgesetzt. Es werden 1,00 g 3-Ethyl-2-[3-(3-ethyl-3H-benzothiazol-2-yliden)-propenyl]-benzothiazolium Tris(pentafluorethyl)-trifluorphosphat in einer Ausbeute von 65,4 % erhalten.

Das Material wird mittels ¹H- und ¹⁹F-NMR und ³¹P Spektren analysiert.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; Solvent: CD₃CN) : -43.56 d,m (PF), -79.67 m (CF₃), -81.37 m (2CF₃), -86.95 d,m (PF₂), -114.99 dm (CF₂) -115.66 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 888 Hz, ¹J_{P,F} = 903 Hz, ²J_{P,F} = 80 Hz, ²J_{P,F} = 97 Hz.

30

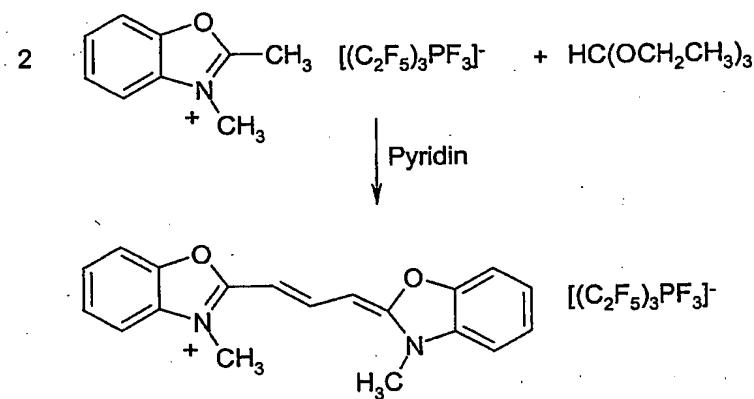
¹H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD₃CN) : 1.40 t (2CH₃), 4.25 q (2CH₂), 6.34 d (2H), 7.37 m (2H), 7.52 m (4H), 7.79 d (2H), 7.82 t (1H); ³J_{H,H} = 12.7 Hz, ³J_{H,H} = 7.1 Hz.

5

³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ ; Solvent: CD₃CN) : -148.1 q,m.

Beispiel 17:

Herstellung von 3-Methyl-2-[3-(3-methyl-3H-benzoxazol-2-yliden)-propenyl]-benzoxazolium Tris(pentafluor-ethyl)trifluorophosphat



20

Analog zu Beispiel 15 werden 0.38 g (2.56 mmol) Triethylorthoformiat mit 3.03 g (5.11 mmol) 1,2-Dimethyl-benzoxazolium Tris(pentafluorethyl)-trifluorophosphat in Pyridin umgesetzt. Es wird 3-Methyl-2-[3-(3-methyl-3H-benzoxazol-2-yliden)-propenyl]-benzoxazolium Tris(pentafluor-ethyl)trifluorophosphat nach Umkristallisation aus Toluol:Dichlormethan (1:1) in einer Ausbeute von 31,3 % erhalten.

Das Material wird mittels ¹H- und ¹⁹F-NMR und ³¹P Spektren analysiert.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; Solvent: CD₃CN) : -43.55 d,m (PF), -79.67 m (CF₃), -81.37 m (2CF₃), -86.94 d,m (PF₂), -115.01 dm (CF₂) -115.65 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 888 Hz, ¹J_{P,F} = 904 Hz, ²J_{P,F} = 84 Hz, ²J_{P,F} = 97 Hz.

30

¹H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD₃CN) : 3.65 s (2CH₃), 5.84 d (2H), 7.36-7.52 m (6H), 7.59 d,d,d (2H), 8.44 t (1H); ³J_{H,H} = 13.4 Hz, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ⁵J_{H,H} = 1.0 Hz.

5

³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ ; Solvent: CD₃CN) : -148.1 q,m.

Die NMR-Spektren werden mit Bruker Avance 300 MHz Spectrometer aufgenommen.

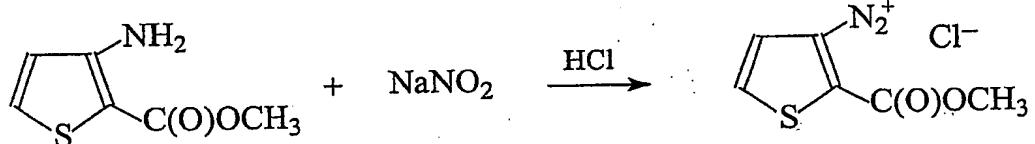
10

Beispiel 18:

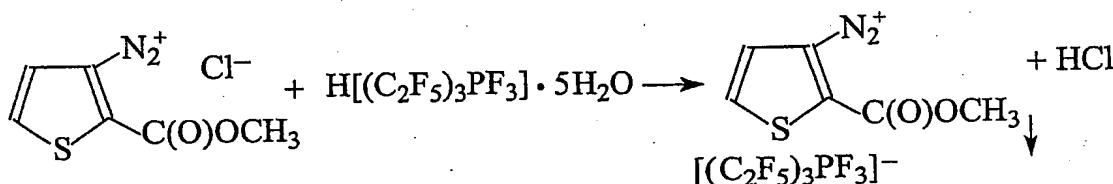
Herstellung von Methyl 3-diazothiophen-2-carboxylat

Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat

15



20



25

Zu 25 cm³ einer 6M Salzsäurelösung werden unter Rühren 10,3 g (65.52 mmol) Methyl-3-aminothiophen-2 carboxalat gegeben. Die Reaktionsmischung wird weitere 30 min. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf -10° bis -15°C gekühlt. Eine Lösung von 4,52 g (65,51 mmol) Natriumnitrit in 10 cm³ Wasser wird zugegeben und es bildet sich das Diazonium-Chlorid. Bei dieser Temperatur werden nun 35.12 g (65.55 mmol) H[(C₂H₅)₃PF₃] x 5 H₂O zugegeben. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und mit einer kalten Lösung von 10 cm³ H[(C₂H₅)₃PF₃] x 5 H₂O in 20 cm³ Wasser und zweimal mit 10 cm³ kaltem Methanol gewaschen und anschließend im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhält 38,90 g Methyl-3-diazothiophen-2-carboxylat

- 79 -

Tris(pentafluorethyl)triflorophosphat. Das entspricht einer Ausbeute von 96,7%.

Das Material wird mittels ^1H - und ^{19}F -NMR und ^{31}P Spektren analysiert.

^1H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD_3CN), ppm: 4.07 s (CH_3), 8.12 A,B (2H), $^3\text{J}_{\text{A},\text{B}} = 5.5$ Hz.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; Solvent: CD_3CN), ppm: -43.57 d,m (PF_3), -79.68 m (CF_3), -81.37 m (2CF_3), -86.97 d,m (PF_2), -115.02 dm (CF_2) -115.62 dm (2CF_2); $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 891$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 905$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 84$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 99$ Hz.

10

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN), ppm: -148.8 d,t,m.

15

20

25

30

Beispiel 19:

Löslichkeitsuntersuchungen von Nilblau-FAP

Der in Beispiel 5 hergestellte Farbstoff (Nilblau-FAP) aus Nilblau, wobei FAP Tris(Pentafluorethyl)trifluorposphat bedeutet, wird verschiedenen
5 Lösungsmitteln ausgesetzt.

Als Referenz wird der herkömmliche Farbstoff Nilblau mit Hydrogensulfat als Anion unter gleichen Bedingungen untersucht.

Tabelle 1: Löslichkeit von Nilblau mit HSO_4^- -Anion oder $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3^-$ -Anion

Lösungsmittel	Hydrosulfatanion	$(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3^-$
Ethanol	+++	+++
Aceton	++	+++
Wasser	+++	-
Methylenchlorid	+	+++
Chloroform	+	++
Methanol	+++	+++
Benzol	-	+
Hexan	-	-
Diethylether	++	+++
Acetonitril	++	+++
Tetrahydrofuran	+	+++
Dimethylcarbonat	-	+++

Erklärung: - unlöslich, + schwach löslich, ++ gut löslich, +++ sehr gut löslich

Beispiel 20:

Löslichkeitsuntersuchungen von Safranin-FAP

Der in Beispiel 2 hergestellte Farbstoff aus Safranin O wird verschiedenen Lösungsmitteln ausgesetzt. Referenz ist Safranin O mit Chlorid als Anion.

5

Tabelle 2: Löslichkeit von Safranin O mit Cl^- -Anion oder $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3^-$ -Anion

10

15

20

25

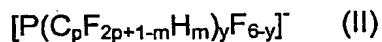
Lösungsmittel	Hydrosulfatanion	$(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3^-$
Ethanol	+++	+++
Aceton	++	+++
Wasser	+++	-
Methylenchlorid	++	+++
Chloroform	++	+++
Methanol	+++	+++
Benzol	-	++
Hexan	-	-
Diethylether	-	+++
Acetonitril	++	+++
Tetrahydrofuran	+	+++
Dimethylcarbonat	-	+++

Erklärung: - unlöslich, + schwach löslich, ++ gut löslich, +++ sehr gut löslich

30

Patentansprüche**1. Kationische Farbstoffe der allgemeinen Formel I**

5 wobei FAP^- der allgemeinen Formel (II)



entspricht, mit

p: 1 bis 20,

10 m: 0, 1, 2 oder 3 und

y: 1, 2, 3 oder 4 und

15 CAT^+ ein Kation ist, ausgewählt aus der Gruppe der Azin-, Xanthen-, Polymethin-, Styryl-, Azo-, Tetrazolium-, Pyrylium-, Benzopyrylium-, Thiopyrylium-, Benzothiopyrylium-, Thiazin-, Oxazin-, Triarylmethan-, Diarylmethan-, Acridin-, Chinolin- oder Iso-Chinolin-Farbstoffe.

20 2. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Azinfarbstoffs ist.

25 3. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Xanthenfarbstoffs ist.

4. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Polymethinfarbstoffs ist.

30 5. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Styrylfarbstoffs ist.

6. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Azofarbstoffs ist.
- 5 7. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Tetrazoliumfarbstoffs ist.
- 10 8. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Pyryliumfarbstoffs ist.
- 15 9. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Benzopyryliumfarbstoffs ist.
- 20 10. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Thiopyryliumfarbstoffs ist.
11. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Benzothiopyryliumfarbstoffs ist.
- 25 12. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Thiazinfarbstoffs ist.
13. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Oxazinfarbstoffs ist.
- 30 14. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Triarylmethanfarbstoffs ist.

15. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Diarylmethanfarbstoffs ist.
- 5 16. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Acridinfarbstoffs ist.
- 10 17. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Chinolinfarbstoffs ist.
- 15 18. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Iso-Chinolinfarbstoffs ist.
- 20 19. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Cyaninfarbstoffs ist.
- 25 20. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Carbocyaninfarbstoffs ist.
21. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Azacarbocyaninfarbstoffs ist.
- 30 22. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Diazacarbocyaninfarbstoffs ist.
23. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Triazacarbocyaninfarbstoffs ist.

24. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Hemicyaninfarbstoffs ist.

5 25. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Diazahemicyaninfarbstoffs ist.

10 26. Verfahren zur Herstellung kationischer Farbstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass

15 eine Verbindung der allgemeinen Formel XX

$CAT^+ A^- (XX)$

wobei CAT^+ ein Kation ausgewählt aus der Gruppe der Azin-, Xanthen-, Polymethin-, Styryl-, Azo-, Tetrazolium-, Pyrylium-, Benzopyrylium-, Thiopyrylium-, Benzothiopyrylium-, Thiazin-, Oxazin-, Triarylmethan-, Diarylmethan-, Methin-, Acridin-, Chinolin- oder Iso-Chinolin-Farbstoffe und A^- Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , Sulfat, Tosylat, Hydrosulfat, Triflat, Trifluoracetat, Acetat oder Oxalat bedeutet,

20 mit einer Verbindung der allgemeinen Formel XXI

$E^+ FAP^- (XXI)$

umgesetzt wird,

wobei FAP^- der allgemeinen Formel (II)

$[P(C_pF_{2p+1-m}H_m)_yF_{6-y}]^-$ (II)

25 entspricht, mit

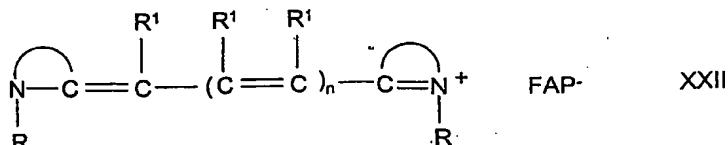
p: 1 bis 20,

m: 0, 1, 2 oder 3 und

y: 1, 2, 3 oder 4 und

30 E^+ ein Proton oder Kation der Alkali-, Erdalkalimetalle oder eines Metalls der Gruppe 11 oder 12 ist.

27. Verfahren zur Herstellung von Carbocyaninfarbstoffen gemäß Anspruch 20, wobei der Carbocyaninfarbstoff der Formel XXII entspricht,



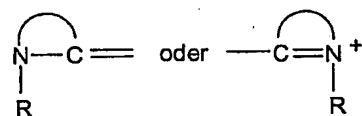
worin

n 0, 1, 2, 3, 4 oder 5,

10 R jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl und

15 R^1 jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OArlyl, SAlkyl, SAryl, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Arlyl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHC(O)Alkyl oder NHC(O)Arlyl bedeutet und

15 das Ringsystem, dargestellt durch



20 einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z substituiert sein kann,

25 Z Wasserstoff, Alkyl, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, COOH, OAlkyl, SCN, SCF₃, COOAlkyl, CH₂-COOAlkyl, NH₂, NHAlkyl oder N(Alkyl)₂ bedeutet

und

wobei FAP⁻ der allgemeinen Formel (II)



entspricht, mit

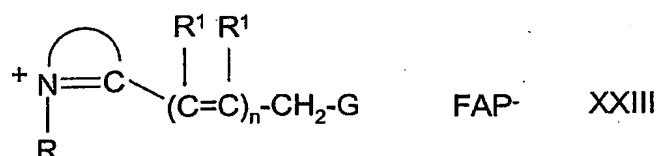
p: 1 bis 20,

m: 0, 1, 2 oder 3 und

y: 1, 2, 3 oder 4,

dadurch gekennzeichnet, dass dass eine Verbindung der Formel XXIII

5



10

verwendet wird, wobei das Ringsystem, R, R¹ und FAP⁻ eine der bei Formel XXII angegebenen Bedeutungen hat und

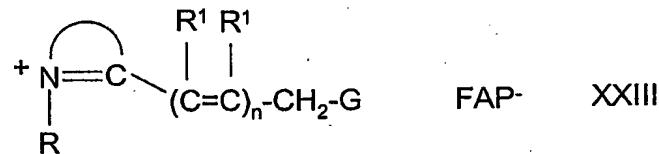
n 0, 1, 2, 3 oder 4,

G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, N=C(R)₂, CONHArlyl, C(O)Arlyl oder CONHAlkyl bedeutet.

15

28. Verbindungen der Formel XXIII

20



wobei

n 0, 1, 2, 3 oder 4,

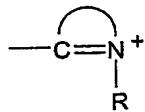
G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, N=C(R)₂, CONHArlyl, C(O)Arlyl oder CONHAlkyl,

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl,

R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OArlyl, SAlkyl, SArlyl, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Arlyl, CN, N=N-Arlyl, P(Arly)₂, NHC(O)Alkyl oder NHC(O)Arlyl bedeutet und

das Ringsystem, , dargestellt durch

30

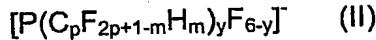


5 einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z substituiert sein kann,

10 Z Wasserstoff, Alkyl, NO_2 , F, Cl, Br, I, OH, COOH , OAlkyl , SCN , SCF_3 , COOAlkyl , $\text{CH}_2\text{COOAlkyl}$, NH_2 , NHAlkyl oder N(Alkyl)_2 bedeutet

15 und

wobei FAP der allgemeinen Formel (II)



20 entspricht, mit

p: 1 bis 20,

m: 0, 1, 2 oder 3 und

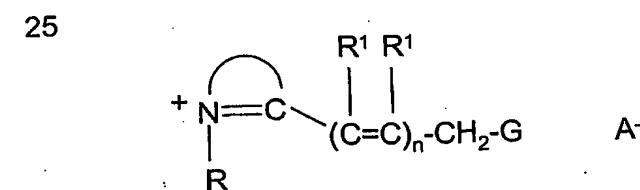
y: 1, 2, 3 oder 4.

25 29. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXIII

gemäß Anspruch 28,

dadurch gekennzeichnet, dass

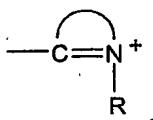
eine Verbindung der Formel XXIV



30 worin

A⁻ Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, Sulfat, Tosylat, Hydrosulfat, Triflat, Trifluoracetat, Acetat oder Oxalat bedeutet,
das Ringsystem, dargestellt durch

5



10

einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z substituiert sein kann,

Z Wasserstoff, Alkyl, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, COOH, OAlkyl, SCN, SCF₃, COOAlkyl, CH₂-COOAlkyl, NH₂, NHAlkyl oder N(Alkyl)₂,

15

n 0, 1, 2, 3 oder 4,

20

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl,

R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OArlyl, SAlkyl, SAryl, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Arlyl, CN,

N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHC(O)Alkyl oder NHC(O)Arlyl und

G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, N=C(R)₂, CONHArlyl, C(O)Arlyl oder CONHAlkyl bedeutet,

mit einer Verbindung der Formel XXV

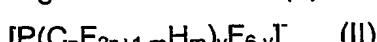
25

E⁺ FAP⁻ XXV,

umgesetzt wird, worin

E⁺ ein Proton oder Kation der Alkali-, Erdalkalimetalle oder eines Metalls der Gruppe 11 oder 12 ist und

wobei FAP⁻ der allgemeinen Formel (II)



30

entspricht, mit

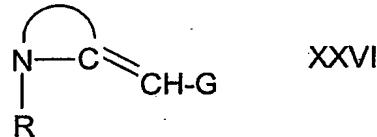
p: 1 bis 20,
 m: 0, 1, 2 oder 3 und
 y: 1, 2, 3 oder 4.

5

30. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel XXIII gemäß Anspruch 28, mit der Einschränkung, dass n in Formel XXIII 0 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass

eine Verbindung der Formel XXVI

10



worin

15

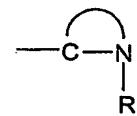
G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, N=C(R)₂, CONHArlyl, C(O)Arlyl oder CONHAlkyl und

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet

und

20

das Ringsystem, dargestellt durch



25

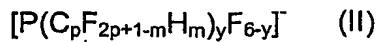
einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z substituiert sein kann,

30

Z Wasserstoff, Alkyl, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, COOH, OAlkyl, SCN, SCF₃, COOAlkyl, CH₂-COOAlkyl, NH₂, NHAalkyl oder N(Alkyl)₂ bedeutet, mit H⁺ FAP⁻ umgesetzt wird,

worin

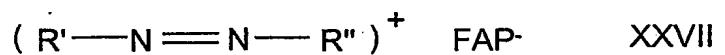
FAP⁻ der allgemeinen Formel (II)



entspricht, mit

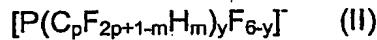
5 p: 1 bis 20,
 m: 0, 1, 2 oder 3 und
 y: 1, 2, 3 oder 4.

10 31. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen gemäß Anspruch 6, wobei
 der Azofarbstoff der Formel XXVII entspricht



wobei

15 R' und R'' Aryl oder Heteroaryl bedeuten und einer der beiden
 aromatischen Kerne positiv geladen ist und
 FAP⁻ der allgemeinen Formel (II)



entspricht, mit

20 p: 1 bis 20,
 m: 0, 1, 2 oder 3 und
 y: 1, 2, 3 oder 4,

dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel XXVIII



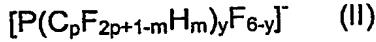
25 wobei R' und FAP⁻ eine der bei Formel XXVII angegebene Bedeutung
 hat,
 mit der aromatischen cyclischen oder heterocyclischen Verbindung R''
 30 umgesetzt wird.

32. Verbindungen der Formel XXXVIII

$$R'-N_2^+ \quad FAP^- \quad \text{XXXVIII}$$

worin

5 R' Aryl oder Heteraryl bedeutet und
FAP⁻ der allgemeinen Formel (II)



entspricht, mit

p: 1 bis 20,

10 m: 0, 1, 2 oder 3 und

y: 1, 2, 3 oder 4,

wobei die Verbindungen 4-Chlorphenyldiazonium

Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, 4-Chlorphenyldiazonium

Tris(heptafluorpropyl)trifluorophosphat, 4-Methylphenyldiazonium

15 Tris(heptafluorpropyl)trifluorophosphat und 4-Nitrophenyldiazonium

Tris(heptafluorpropyl)trifluorophosphat ausgenommen sind.

33. Verwendung der Farbstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26 zum

20 Färben von Kunststoffen und Kunststofffasern, zur Herstellung von
Flexodruckfarben, als Kugelschreiberpasten, als Stempelfarbe, zum
Färben von Leder und Papier, in kosmetischen Formulierungen in der
Farbindustrie, in der Biochemie, der Biologie, der Medizin, der Analytik
oder der Elektronik.

25

34. Verwendung der Farbstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26 in
Datenerfassungssystemen, der Reprographie, in Mikrofarbfiltern, in der
Photogalvanik, der Lasertechnik oder der Photoindustrie.

30

35. Verwendung der Farbstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26 für
CD-Recorder, DVD-Recorder (DVD+R, DVD+RW), Bluray-Disc (BD-

ROM, BD-R, BD-RE), Computer to Plate, Laser Filter, Laser Marking
oder Photopolymerisation.

5

10

15

20

25

30

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Farbstoffe der allgemeinen Formel I



wobei FAP⁻ der allgemeinen Formel (II)



entspricht, mit

p: 1 bis 20,

m: 0, 1, 2 oder 3 und

y: 1, 2, 3 oder 4 und

10

CAT⁺ ein Kation ist, ausgewählt aus der Gruppe der Azin-, Xanthen-, Polymethin-, Styryl-, Azo-, Tetrazolium-, Pyrylium-, Benzopyrylium-, Thiopyrylium-, Benzothiopyrylium-, Thiazin-, Oxazin-, Triarylmethan-, Diarylmethan-, Methin-, Acridin-, Chinolin- oder Iso-Chinolin-Farbstoffe, 15 zum Färben von Kunststoffen und Kunststofffasern, zur Herstellung von Flexodruckfarben, als Kugelschreiberpasten, als Stempelfarbe, zum Färben von Leder und Papier, zur Anwendung in Datenerfassungssystemen, der Reprographie, in Mikrofarbfiltern, in der Photogalvanik, der Lasertechnik und der Photoindustrie.

20

25

30